ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



184. BAND HEFT 2 JUNI 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

Kurt Neumann und *Ernst Lichtenberg*, Molekulargewichtsbestimmung und Dampfdruckmessungen an Selen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 24. 3. 39) 89

J. R. Katz† und *A. Weidinger*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXXI. Über die chemischen und physikalisch-chemischen Änderungen der Stärke beim trockenen Erhitzen (Röstdextrin- und Pyrodextrinbildung) unter den einfachsten Bedingungen. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 2. 39) 100

M. Samec und *J. R. Katz†*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXXII. Änderung der Malzresistenz und des Röntgenspektrums beim Altern der Brotkrume. (Eingegangen am 25. 2. 39) 123

H. H. Franck und *Harry Endler*, Über die Azotiergeschwindigkeit von Calciumcarbiden. (Eingegangen am 22. 3. 39) 127

Hans Tollert, Untersuchungen über die Viscosität wässeriger Lösungen starker Elektrolyte. IV. Über den viscosimetrischen Nachweis von Molekülen höherer Ordnung in wässerigen Lösungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 39) 150

Bücherschau.

F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 159
A. SMITS, Die Theorie der Komplexität und der Allotropie 159
Dieselmaschinen VII. VDI-Sonderheft 160
Zündverzug und Klopfen im Motor (VDI-Forschungsheft 392) 160
WOLFGANG LANGENBECK, Lehrbuch der Organischen Chemie 161

Neue Bücher 163

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Tollert, Untersuchungen über die Viscosität wässeriger Lösungen starker Elektrolyte. V. Über die Viscosität wässeriger Lösungen von Nitraten der Ceriterden zur Bestimmung deren Basizität. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 39.)

S. Lee und *J. Sakurada*, Die Reaktionskinetik der Fadenmoleküle in Lösung. I. Alkalische Verseifung des Polyvinylacetates. (Eingegangen am 19. 4. 39.)

Yrjö Kauko und *Helli Elo*, Die erste Dissoziatiton der Kohlensäure. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 39.)

M. Pahl, Über die Wachstumsgeschwindigkeit von Jodkristallen in Fremdgasen. (Mit 21 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 4. 39.)

Nikola A. Puschin und *Georg M. Dimitrijević*, Das binäre System Phenylhydrazin-Chlorphenol. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 39.)

Werner Kern, Der osmotische Druck wässeriger Lösungen polyvalenter Säuren und ihrer Salze. 215. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 5. 39.)

H. Reinhold, *Wilhelm Appel* und *P. Frisch*, Zur Kenntnis der homogenen und der durch α-Ag_2S katalysierten Schwefelwasserstoff-Reaktion. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 5. 39.)

Molekulargewichtsbestimmung und Dampfdruckmessungen an Selen[1]).

Von

Kurt Neumann und Ernst Lichtenberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 39.)

Mit Hilfe einer von M. Volmer, W. Teuscher, S. Heller und K. Neumann entwickelten Methode wurde das Molekulargewicht des Selendampfes über festem metallischen Selen bei etwa 200° bestimmt. Es ergab sich eine Molekulargröße von $Se_{6\cdot0\pm0\cdot3}$. Ferner wurden die Dampfdrucke des Selens in der Nähe des Schmelzpunktes gemessen und die Verdampfungswärmen und die Schmelzwärme berechnet.

Bis jetzt sind folgende Selenmodifikationen mit Sicherheit festgestellt worden: glasiges und rotes amorphes Selen, rotes monoklines Selen α und β, und graues metallisches Selen A und B. Der Schmelzpunkt der letzteren Modifikation liegt nach E. Berger[2]) bei $220\cdot2\pm0\cdot5°$. Das geschmolzene Selen läßt sich gut unterkühlen; beim raschen Abschrecken, so beim Eingießen in kaltes Wasser, erhält man die bis zum Hartwerden unterkühlte Schmelze, das glasige Selen. Das rote amorphe Selen entsteht als feines Pulver aus schnell abgekühltem Dampf und bei der Ausscheidung durch chemische Reaktionen bei Zimmertemperatur aus Selenverbindungen in wässeriger Lösung.

Bei der Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff bilden sich nebeneinander die beiden monoklinen roten Formen, $Se\ \alpha$ in leuchtend roten, dünnen, durchsichtigen Tafeln, $Se\ \beta$ in kurzen, dicken, fast schwarz erscheinenden Kristallen; die beiden Formen unterscheiden sich auch in ihrem Achsenverhältnis und deren Neigungswinkel.

Sämtliche Modifikationen wandeln sich bei allen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes in das hexagonale metallische Selen um. Dieses ist die allein beständige und somit energieärmste Form. Es gibt also keine Umwandlungspunkte. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist stark von der Temperatur abhängig. Bei Zimmertemperatur ist sie praktisch gleich Null, bei etwa 100° schon recht merkbar, ab 120° erfolgt die Umwandlung sehr schnell.

---

[1]) D 83. [2]) E. Berger, Z. anorg. allg. Chem. 85 (1914) 75.

Nach den Untersuchungen von R. MARC[1]) hat auch das metallische Selen keine einheitliche Zusammensetzung, sondern besteht aus zwei Selenarten, die er als Se_A und Se_B bezeichnet. Die Herstellung des Se_A (genauer des Se_A-reicheren Gemisches) geschieht durch Kristallisation des glasigen Selens bei 150°, die des Se_B durch Tempern einer beliebigen Selenmodifikation bei 200°. Sie unterscheiden sich vor allem durch ihre verschiedene Leitfähigkeit, Se_A ist ein Nichtleiter, Se_B dagegen leitet metallisch. Zwischen beiden besteht ein Gleichgewicht $Se_A \leftrightarrows Se_B$, das sich mit höheren Temperaturen nach der Seite des Se_B verschiebt. G. BRIEGLEB[2]) vermutet auf Grund seiner Untersuchungen ein- und zweiatomige Grundbausteine des metallischen Selengitters, also ein Gleichgewicht zwischen Se_1 und Se_2. Mit wachsender Temperatur soll ein zunehmender Zerfall der Se_2-Moleküle eintreten, wodurch die zunehmende elektrische Leitfähigkeit erklärt wird. Diese Vermutung ist jedoch mit den Ergebnissen der röntgenographischen Strukturanalyse schwer in Einklang zu bringen. Nach den übereinstimmenden Resultaten von A. J. BRADLEY[3]), M. K. SLATTERY[4]) sowie N. PARRAVANO und V. CAGLIOTI[5]) besteht der Elementarkörper des metallischen Selens aus 3 Atomen. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt erst bei Temperaturen über 100° mit meßbarer Geschwindigkeit; beim schnellen Erkalten auf Zimmertemperatur läßt es sich gut einfrieren. Auf solche abgeschreckten Gemische von Se_A und Se_B beziehen sich nun die üblichen physikalischen Messungen am festen Selen.

Über den Dampfdruck in der Nähe des Schmelzpunktes ist bis jetzt wenig bekannt. Die erste Untersuchung dieser Art wurde von J. JANNEK und J. MEYER[6]) nach der Überströmungsmethode ausgeführt. Sie leiteten über das Selen bei konstanter Temperatur ein bestimmtes Volumen Kohlendioxyd und ließen das mitgenommene Selen in einer Kühlschlange kondensieren. Da sie für ihre Zwecke nur Annäherungswerte brauchten, begnügten sie sich mit zwei Messungen. Ihre Werte sind bei 200° 0·024 mm *Hg* und bei 230° 0·030 mm *Hg*. Ausführlicher hat sich dann L. E. DODD[7]) mit der

---

[1]) R. MARC, Z. anorg. allg. Chem. **37** (1903) 459; **48** (1906) 393; **50** (1906) 446; **53** (1907) 298. [2]) G. BRIEGLEB, Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 321 und 340. [3]) A. J. BRADLEY, Philos. Mag. [6] **48** (1924) 477. [4]) M. K. SLATTERY, Physic. Rev. [2] **25** (1925) 333. [5]) N. PARRAVANO und V. CAGLIOTI, Gazz. chim. Ital. **60** (1930) 923. [6]) J. JANNEK und J. MEYER, Z. anorg. allg. Chem. **83** (1913) 51. [7]) L. E. DODD, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 1579.

Aufnahme der Dampfdruckkurven in der Umgebung des Schmelzpunktes befaßt. Er arbeitete nach der molekularen Strömungsmethode von KNUDSEN, indem er die Ausströmungsgeschwindigkeit des Dampfes aus mehreren kleinen Öffnungen ins Hochvakuum bestimmte. Seine Messungen gibt er durch die Gleichungen $\log p_{\mathrm{bar}} = -7644 \cdot 1/T + 16{\cdot}692$ für das metallische und $\log p_{\mathrm{bar}} = -4722 \cdot 1/T + 10{\cdot}733$ für das geschmolzene Selen wieder. Dieses entspricht bei 200° einem Wert von 0·0026 mm *Hg*, bei 230° von 0·0165 mm *Hg*, also eine Diskrepanz von 180% gegenüber den Werten von JANNEK und MEYER bei 230° und von über 900% bei 200°. Beide Methoden leiden noch an dem Übelstand, daß in die Berechnung der Dampfdrucke das Molekulargewicht im Dampfzustand eingeht. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme der Zweiatomigkeit des Selendampfes. Dieses ist aber sicher unzutreffend. Messungen des Molekulargewichtes im gleichen Temperaturgebiet sind bisher noch nicht ausgeführt worden, jedoch sollte man in Hinblick auf die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse eher Se_3 oder ein Vielfaches hiervon für zutreffend halten. G. PREUNER und J. BROCKMÖLLER[1]) bestimmten nach der Totaldruckmethode den Dissoziationsgrad des Selendampfes zwischen 550° und 900° bei verschiedenen Konzentrationen unterhalb der Sättigung. Oberhalb 850° war der Zerfall in Se_2 vollständig; bei tieferen Temperaturen trat starke Assoziation ein. Sie konnten ihre Messungen unter der Annahme eines Gleichgewichtes $Se_6 \leftrightarrows 3\,Se_2$ quantitativ beschreiben, halten jedoch das Vorkommen von Se_8 bei noch tieferen Temperaturen durchaus für möglich. Bis zur endgültigen Klärung der Zusammensetzung des Selendampfes konnten also nach den bisherigen Methoden keine sicheren Absolutwerte des Dampfdruckes erhalten werden.

Molekulargewichtsmessungen.

Mit Hilfe der von M. VOLMER, S. HELLER und dem einen von uns[2]) entwickelten Methode läßt sich nun das Molekulargewicht des Selendampfes im Temperaturgebiet um den Schmelzpunkt, also bei sehr niedrigen Gesamtdrucken (etwa 10^{-3} bis 10^{-4} mm *Hg*), bestimmen.

Der Grundgedanke der Methode ist folgender: Aus einem an einem Torsionsfaden aufgehängten dünnwandigen Glasgefäß strömt

---

[1]) G. PREUNER und J. BROCKMÖLLER, Z. physik. Chem. 81 (1912) 129.

[2]) M. VOLMER, S. HELLER und K. NEUMANN, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 863.

der Dampf der zu untersuchenden Substanz durch zwei in der Art des SEGNERschen Wasserrades angebrachte feine Öffnungen ins Hochvakuum, das Gefäß erhält hierbei einen Drehimpuls, der dem Ausströmungsdruck proportional ist. Die Vertikalkomponente dieses Drehmomentes beträgt

$$\vartheta_z = \tfrac{1}{2} p ([\mathfrak{a}_1 \cdot \mathfrak{q}_1]_z + [\mathfrak{a}_2 \cdot \mathfrak{q}_2]_z). \qquad (1)$$

Hierin bedeuten p den Druck im Gefäß, $\mathfrak{q}_1$ und $\mathfrak{q}_2$ die Lochquerschnitte, $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_2$ die Entfernungen ihrer Mittelpunkte von der Drehachse.

Das Drehmoment wird durch den Drehungswinkel α des Torsionsfadens gemessen.

$$\vartheta_z = \alpha k. \qquad (2)$$

k ist die Direktionskraft des Torsionsfadens. Aus Gleichung (1) und (2) ergibt sich für den Druck p

$$p = \frac{2 k \alpha}{[\mathfrak{a}_1 \cdot \mathfrak{q}_1]_z + [\mathfrak{a}_2 \cdot \mathfrak{q}_2]_z}. \qquad (3)$$

Das System hängt an einer ebenfalls im Hochvakuum befindlichen Mikrowaage, mit deren Hilfe die in der Zeit z aus dem Gefäß verdampfte Gewichtsmenge G der Substanz bestimmt werden kann. Diese ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie zu

$$G = \sqrt{\frac{M}{2\pi \cdot RT}}\, p (q_1 + q_2) \cdot z. \qquad (4)$$

Durch Einsetzen von p erhält man

$$M = \frac{\pi R G^2 ([\mathfrak{a}_1 \cdot \mathfrak{q}_1]_z + [\mathfrak{a}_2 \cdot \mathfrak{q}_2]_z)^2}{2 k^2 (q_1 + q_2)^2} \frac{T}{(\alpha \cdot z)^2}, \qquad (5)$$

worin alle Größen direkt meßbar sind. (Eine schematische Darstellung der Apparatur zeigt Fig. 2 der zitierten Arbeit von M. VOLMER, S. HELLER und K. NEUMANN.)

Das Verdampfungsgefäß wurde, wie in den früheren Untersuchungen, aus Glas hergestellt. Als Material für die Torsionsfäden hat sich auch bei hohen Temperaturen Quarz am besten bewährt.

Der mittlere Fehler der mit der Apparatur ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen beträgt 3 bis 4%[1]).

Die von Kahlbaum bezogene glasige Selenmodifikation wurde vor Beginn der Messungen im Hochvakuum längere Zeit auf etwa 200° belassen; hierdurch wurde sie in die metallische Form umgewandelt, und gleichzeitig wurden auch alle etwa vorhandenen

---

[1]) M. VOLMER, S. HELLER und K. NEUMANN, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 863.

adsorbierten Gasreste entfernt. Zur Kontrolle der Reinheit der Proben wurde ein Teil der Versuche mit aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiertem roten Selen durchgeführt. Zur Herstellung wurden einige Gramm des käuflichen Selens mit ungefähr ebensoviel Natriumsulfit in 100 cm³ destillierten Wassers einige Minuten gekocht, das entstandene Na_2SeSO_3 mit Salzsäure zersetzt. Es fällt Selen in amorpher Form aus. Dieses wurde abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen; nach der Vorschrift von W. MUTHMANN[1]) wurden dann ungefähr 4 g in 1 Liter Schwefelkohlenstoff im Rückflußkühler 2 Stunden lang gekocht. Der Schwefelkohlenstoff wurde in einem Becherglas mit mehrfacher Filtrierpapierüberdeckung der langsamen Verdunstung überlassen. Es bildeten sich kleine Kriställchen der beiden roten Modifikationen α und β. Diese wurden durch Erhitzen in der Apparatur auf 200° in die metallische Modifikation umgewandelt. Es zeigte sich aber kein Unterschied der Meßergebnisse gegenüber den direkt aus dem Kahlbaumschen amorphen Selen hergestellten Proben. Die Werte der Molekulargewichtsbestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	T (° C)	M	$\frac{M}{M_{Se}}$	$\frac{dM}{M_{Se_6}} \cdot 100$
1	207·7	466	5·90	−1·7
2	200·3	477	6·05	+0·6
3	200·3	475	6·02	+0·2
4	200·3	474	6·00	±0·0
5	200·3	478	6·06	+0·8
6	200·0	495	6·27	+4·4
7	208·4	472	5·98	−0·4
8	208·1	502	6·35	+5·9
9	207·7	469	5·94	−1·1

Als Mittelwert der Messungen ergibt sich für Temperaturen um 200° C unter Vernachlässigung des stark herausfallenden Wertes Nr. 8 ein Molekulargewicht von 476. Unter Zugrundelegung eines Atomgewichtes 78·96[2]) errechnet sich ein Assoziationsgrad von 6·0 ± 0·3.

Zur weiteren Sicherstellung dieses Resultates wurden mit derselben Apparatur zwei Kontrollmessungen mit Schwefel bei 90° aus-

[1]) W. MUTHMANN, Z. Kristallogr. 17 (1890) 354. [2]) IV. Bericht des internationalen Atomgewichtskomitees: J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 753.

geführt. Nach früheren Messungen beträgt das Molekulargewicht des gesättigten Schwefeldampfes bei diesen Temperaturen 256 entsprechend S_8[1]). Es ergaben sich die beiden Werte von 250 und 241; ihr Mittelwert liegt durchaus innerhalb der Fehlergrenzen.

Es ist interessant, das für Selen erhaltene Molekulargewicht mit demjenigen zu vergleichen, das man durch Umrechnung der von Preuner und Brockmöller (loc. cit.) zwischen 550° und 900° erhaltenen Gleichgewichtskonstanten auf unsere Meßtemperatur von 200° errechnet. Man erhält einen Wert von 426 entsprechend $Se_{5,4}$, was in Anbetracht der Extrapolation um 400° als eine leidliche Übereinstimmung mit unserem direkt gemessenen Wert angesehen werden kann. Jedenfalls ergeben auch unsere Messungen kein Anzeichen für die Existenz von Se_8-Molekülen im Dampf.

Wenn man mit der Molekulargröße Se_6 die Doddschen Werte umrechnet und im log p-$1/T$-Diagramm einzeichnet, so ergeben sich die in Fig. 1 mit × bezeichneten Punkte (p in mm Hg).

Es wurde noch versucht, das Molekulargewicht des roten monoklinen Selens α und β zu bestimmen. Durch Vergrößerung der Austrittsöffnungen des Verdampfungsgefäßes auf etwa 1 cm² und Verwendung eines sehr dünnen Torsionsfadens konnte die Empfindlichkeit der Apparatur soweit gesteigert werden, daß Messungen noch bei etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mm Hg möglich waren. Es zeigte sich jedoch, daß der Dampfdruck der roten Modifikationen bei 100° C diese Grenze noch unterschreitet. Oberhalb dieser Temperatur geht die Umwandlung in die stabile Modifikation zu rasch vor sich. (Für die metallische Modifikation ergibt sich durch Extrapolation der weiter unten angegebenen Dampfdruckgleichung bei 100° C ein Dampfdruck von etwa $7 \cdot 10^{-8}$ mm.)

Dampfdruckmessungen.

Nach Gleichung (3) ist es nun auch möglich, die Dampfdrucke unabhängig von der Kenntnis des Molekulargewichtes mit unserer Apparatur direkt zu bestimmen[2]). Bei Dampfdruckmessungen kommt es zum Unterschied von den Molekulargewichtsmessungen allerdings sehr auf die genaue Bestimmung der Temperatur an. Diese wurde nicht im Verdampfungsgefäß selber, sondern außerhalb des Hoch-

---

[1]) K. Neumann, Z. physik. Chem. (A) **171** (1935) 416. [2]) K. Neumann und E. Völker, Z. physik. Chem. **161** (1932) 33.

vakuums im Thermostaten gemessen. Die Temperatur, auf der sich die zu untersuchende Substanz befindet, ist jedoch infolge der Abstrahlung an die kühleren Stellen der Apparatur und der abgegebenen Verdampfungswärme stets etwas niedriger als die Badtemperatur. Die Berechnung des Wärmeverlustes infolge der Verdampfung ist in der Arbeit von M. VOLMER, S. HELLER und K. NEUMANN (loc. cit.) angegeben worden, die Korrektur beträgt im vorliegenden Fall wegen der kleinen Dampfdrucke im gemessenen Temperaturintervall maximal nur 0·05°.

Den Wärmeverlust aus der Abstrahlung erhält man aus folgender Überlegung (vgl. Fig. 2 der zitierten Arbeit von M. VOLMER, S. HELLER und K. NEUMANN): Das im Hochvakuum befindliche Verdampfungsgefäß K erhält seine Wärme durch Strahlung aus dem Thermostaten und strahlt auch entsprechend seiner Temperatur wieder Wärme ab. Die Vakuumapparatur ragt unten und oben aus der Heizflüssigkeit heraus, deshalb wird aus diesen beiden Richtungen weniger Wärme eingestrahlt als aus den anderen. Das Gefäß selbst strahlt aber nach allen Richtungen gleichmäßig aus; deshalb ist seine Temperatur immer etwas niedriger als die des Thermostaten. Die Abstrahlung nach oben kann wegen des kleinen Querschnittes vernachlässigt werden, um so mehr als das obere Rohr durch eine Mantelheizung stets auf angenähert gleicher Temperatur wie der Thermostat gehalten wird. Für die Abstrahlung nach unten können wir in erster Näherung so rechnen, als ob die Temperatur der Glaswand an der Stelle, wo das Ansatzrohr aus dem Thermostaten heraustritt, sprunghaft auf Zimmertemperatur absinkt. Der für den Strahlungsaustausch in Frage kommende Raumwinkel ist dann $\pi r^2/4\pi h^2$, wobei r der Radius des Rohres und h die Entfernung vom Meßgefäß bis zur Austrittsstelle bedeuten. Nach der STEFAN-BOLTZMANNschen Gleichung ist die von dem auf der Temperatur T befindlichen Thermostaten dem Gefäß zugestrahlte Wärmemenge

$$W_{Th} = \text{const} \cdot T^4 \left(1 - \frac{r^2}{4h^2}\right)$$

und die aus dem Raumwinkel von unten zugestrahlte Wärmemenge

$$W_U = \text{const} \cdot T_0^4 \frac{r^2}{4h^2}$$

(T_0 ist die Zimmertemperatur); die von dem Gefäß abgestrahlte Wärmemenge ist

$$W_G = \text{const}\ (T - \Delta T)^4.$$

Im stationären Zustand ist die Summe aller zu- und abgestrahlten Wärmemengen gleich Null:

$$W_{Th} + W_U - W_G = 0,$$

$$T^4\left(1 - \frac{r^2}{4h^2}\right) + T_0^4 \frac{r^2}{4h^2} - (T - \Delta T)^4 = 0,$$

$$\Delta T \approx \frac{r^2}{16h^2}\left(T - \frac{T_0^4}{T^3}\right). \qquad (6)$$

Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß diese Temperaturdifferenz bei den hier in Frage kommenden Meßtemperaturen bis zu 3° betragen kann. Da die angegebene Berechnung der Korrektur vor allem wegen der Unsicherheit in der Größe h höchstens auf 10% genau sein dürfte und eine Temperaturungenauigkeit von über 0·3° die Fehlergrenzen der anderen Meßgrößen weit übertreffen würde, wurde vorgezogen, in einem besonderen Versuch die Temperatur direkt zu messen. Hierzu wurde an die Stelle des Verdampfungsgefäßes ein Thermometer in das Hochvakuum eingehängt und die Temperaturdifferenz gegen das Ölbad bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Dieses Verfahren ist möglich, weil die sich einstellende Gleichgewichtstemperatur des im Strahlungsaustausch mit dem Thermostaten stehenden Körpers weder von seiner optischen Beschaffenheit noch von seiner Oberflächengröße abhängt. Auf diese Weise wurde die Konstante $r^2/16h^2$ der Gleichung (6) empirisch bestimmt, die nunmehr zur Interpolation für alle zwischenliegenden Temperaturen benutzt werden konnte.

Nach der beschriebenen Methode wurden nun die Dampfdrucke für das feste metallische und das geschmolzene Selen zwischen 180° und 230° aufgenommen. Da das geschmolzene Selen sich gut unterkühlen läßt, gelang es auch, hierfür einige Werte unterhalb des Schmelzpunktes zu messen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in Fig. 1 eingezeichnet. Zur analytischen Darstellung wurde die einfache Dampfdruckgleichung nach AUGUST benutzt, da die spezifische Wärme des Selendampfes nicht bekannt ist; die Konstanten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Es ergibt sich für das metallische Selen

$$\log p_{(\text{mm } Hg)} = 12{\cdot}78 - 7440\,\frac{1}{T}$$

und für das geschmolzene Selen

$$\log p_{(\text{mm } Hg)} = 8{\cdot}63 - 5391\,\frac{1}{T}.$$

Tabelle 2.

t (° C)	Beobachtet $p \cdot 10^3$ (mm Hg)	Berechnet $p \cdot 10^3$ (mm Hg)	$\frac{dp}{p}$ %
Dampfdruck des festen metallischen Selens.			
184·1	0·31	0·30	−3·3
189·0	0·48	0·48	±0·0
193·8	0·70	0·71	−1·4
198·8	1·05	1·03	+1·9
201·3	1·24	1·24	±0·0
203·8	1·55	1·52	+2·0
209·0	2·22	2·22	±0·0
214·2	3·24	3·26	−0·6
214·2	3·26	3·26	±0·0
Dampfdruck des geschmolzenen Selens.			
217·6	4·39	4·40	−0·2
218·8	4·70	4·74	−0·9
220·2	5·04	5·04	±0·0
222·1	5·56	5·56	±0·0
223·8	6·01	6·04	−0·5
223·9	6·05	6·05	±0·0
225·2	6·53	6·52	+0·2
226·5	6·94	6·94	±0·0
227·9	7·48	7·38	+1·4
228·6	7·64	7·64	±0·0
229·1	7·78	7·85	−0·9

Fig. 1.

Aus dem Schnittpunkt der beiden logarithmischen Graden erhält man für den Tripelpunkt 220·5° in guter Übereinstimmung mit dem von Berger (loc. cit.) gefundenen Schmelzpunkt von 220·2 ± 0·5°.

Eine Dampfdruckmessung am roten monoklinen Selen konnte aus denselben Gründen wie bei der Molekulargewichtsbestimmung nicht durchgeführt werden.

Ein Vergleich mit den unter Benutzung der Molekulargröße Se_6 umgerechneten Werten von Dodd zeigt, daß die von ihm gemessenen Dampfdrucke um einen einseitigen Betrag von etwa 20 bis 30% höher liegen. Um eine vollständige Übereinstimmung seiner Dampfdruckwerte mit unseren Messungen zu erreichen, müßte man eine Molgröße von Se_{10} zugrunde legen, was nach den direkten Molekulargewichtsmessungen sicher unzutreffend wäre. Bei der von Dodd benutzten Methode strömte der Dampf durch eine mehrfach durchbohrte Platinfolie und wurde dann an einem gekühlten Glasrohr kondensiert. Hierbei mußten Temperaturkorrektionen von etwa 20° berücksichtigt werden, es scheint nicht unmöglich, daß so ein Fehler von 2° bis 3° entsprechend der Differenz seiner und der sich hier ergebenden Werte entstanden ist. Jedoch dürfte auch unsere Temperaturbestimmung nur auf ± 0·3° genau sein.

Aus der aufgenommenen Dampfdruckkurve ergibt sich nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung für die Sublimationswärme des metallischen Selens in der Nähe des Schmelzpunktes

$$L_{\text{fest}} = 33{\cdot}92 \text{ kcal/Mol},$$

für die Verdampfungswärme des geschmolzenen Selens

$$L_{\text{flüssig}} = 24{\cdot}58 \text{ kcal/Mol}$$

und für die Schmelzwärme

$$S_m = L_{\text{fest}} - L_{\text{flüssig}} = 9{\cdot}34 \text{ kcal/Mol} = 1{\cdot}56 \text{ kcal/g-Atom}.$$

Die von Dodd (loc. cit.) angegebenen Werte:

$$L_{\text{fest}} = 34{\cdot}6 \text{ kcal/Mol}$$
$$L_{\text{flüssig}} = 21{\cdot}3 \text{ kcal/Mol}$$
$$S_m = 13{\cdot}3 \text{ kcal/Mol}$$

zeigen eine befriedigende Übereinstimmung für die Sublimationswärme, die etwas größere Abweichung der beiden anderen Werte dürfte auf die starke Streuung seiner Meßpunkte oberhalb des Schmelzpunktes zurückzuführen sein.

Calorimetrische Messungen der Verdampfungswärmen liegen in der Literatur nicht vor, dagegen hat P. MONDAIN-MONVAL[1]) eine Messung der Umwandlungswärme des glasigen Selens in die metallische Form bei etwa 130° ausgeführt. Durch Extrapolation auf den Schmelzpunkt berechnet er für die Schmelzwärme

$$S_m = 1{\cdot}3 \text{ kcal/g-Atom}.$$

Herrn Prof. Dr. M. VOLMER sind wir für Beratung und Kritik zu großem Dank verpflichtet.

[1]) P. MONDAIN-MONVAL, Bull. Soc. chim. France [4] **39** (1926) 1349.

Berlin, Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule.

März 1939.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XXXI. Über die chemischen und physikalisch-chemischen Änderungen der Stärke beim trockenen Erhitzen (Röstdextrin- und Pyrodextrinbildung[2])) unter den einfachsten Bedingungen.

Von

J. R. Katz † und A. Weidinger.

(Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 2. 39.)

Röstdextrine wurden durch Erhitzung vorgetrockneter Stärke in Luft- bzw. Stickstoffstrom bis auf 220° hergestellt. Bei den so erhaltenen Mustern wurden die folgenden Eigenschaften untersucht:

1. Veränderungen im Röntgenspektrum, 2. Einfluß auf die Hygroskopizität, 3. Feststellung der Gewichtsverluste, 4. Prozentsatz löslich gewordener Stärke, 5. Prozentsatz der retrogradierten Menge, 6. Säurezahl, 7. Prozente reduzierenden Zuckers, 8. Taylor-Zahl, 9. Fluorescenzfarbe, 10. Zeitlicher Verlauf der Dextrinierung.

1. Plan der eigenen Versuche: kurze Dauer des Erhitzens und Beschränkung bzw. Vermeidung der Oxydation des Röstdextrins.

Eine der rätselhaftesten Tatsachen, welche in der Stärkeliteratur besprochen werden, ist die angebliche Erfahrung der Industrie, daß trockene Stärke beim Erhitzen in Dextrine übergeht: in wasserlösliche Substanzen, welche offenbar ein kleineres Molargewicht als die Stärke selbst aufweisen und welche weitgehend den durch Hydrolyse aus Stärke gewonnenen Produkten entsprechen. Wie soll in einer trockenen Substanz durch Erhitzen eine Hydrolyse auftreten? Ist es nicht widersinnig, diese Annahme zu machen? Wegen dieses grundlegenden Problems beansprucht das Studium der obengenannten Frage allgemeineres Interesse.

---

[1]) XXX. Abh. der Reihe: Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 146. [2]) Eine kurze vorläufige Mitteilung über das gleiche Thema ist erschienen im Rec. Trav. chim. Pays-Bas, Aprilnummer 1934 (J. R. Katz, **53**, 555), freilich an anderen Stärkemustern als den in dieser Abhandlung benutzten.

Überdies ist das Problem wichtig zum Verständnis von zwei praktisch bedeutsamen Fragen: der technischen Dextrinbildung[1]) und der Bildung der Kruste beim Backen des Brotes. In beiden Fällen wird Stärke durch trockenes Erhitzen (weitgehend) wasserlöslich gemacht; in beiden Fällen wird sie bei genügend hoher Temperatur durch das Erhitzen gebräunt.

Wir haben zur Klärung dieser Frage trockene Stärke (vorher bei 100° in vacuo über P_2O_5 getrocknet) im Ölbad (mit Thermoregulator und Rührer) $2^1/_2$ Stunden lang in trockenem, im Ölbad vorgewärmten Luftstrom erhitzt; dann wurde die Stärke 1 Tag lang an die Luft gelegt, damit sie sich mit hygroskopischem Wasser von neuem sättigen konnte.

Bei einigen Versuchsreihen — wo man jede Möglichkeit einer Oxydation ausschließen wollte — wurde im trockenem Stickstoffstrom erhitzt, der durch Durchleiten durch alkalische Pyrogallollösung und Überleiten über glühenden Kupferdraht von Spuren Sauerstoff befreit war, bevor er getrocknet wurde.

Beim Erhitzen befand sich die vorgetrocknete Stärke in einem Reagensrohr (etwa 15 mm weit), welches tief in das Ölbad eintauchte. Der Luftstrom wurde in einer langen Glasspirale im selben Ölbad vorgewärmt und dann durch eine 3 mm weite Glasröhre bis zum Boden des Reagensrohres geführt. Im Reagensrohr wurde nicht gerührt (wegen der Möglichkeit eines explosiven Gemisches von Dextrin und Luft).

Die Dauer des Erhitzens war lange, auf $2^1/_2$ Stunden gewählt, so daß annähernde Endzustände erreicht wurden. Daß solche vorlagen, wird im zehnten Abschnitt näher belegt.

Merkwürdigerweise findet man nun unter solchen Umständen eine Substanz, das Röstdextrin, die im trockenen Zustande die gleiche Zusammensetzung wie die trockene Stärke besitzt, aber dennoch zu

[1]) Sogenanntes „weißes“ und „gelbes“ Dextrin des Handels werden durch Erhitzen einer mit Säure (HCl, HNO_3) angefeuchteten, dann getrockneten Stärke gewonnen. Gelbes Dextrin ist bei höherer Temperatur erhitzt worden als weißes Dextrin. Diese Säure wirkt beim Trocknen bei niedrigeren Temperaturen (etwa 60° bis 100° und höher, je nach den Umständen) hydrolytisch. Diese Hydrolyse geht der eigentlichen Pyrodextrinbildung voran und scheint die Umsetzung in Röstdextrin zu erleichtern, bzw. läßt dieselbe bei niedrigerer Temperatur erfolgen. Beim Rösten wird die Säure verflüchtigt. Die in dieser Abhandlung besprochene Pyrodextrinbildung wurde ohne vorheriges Anfeuchten mit Säure studiert.

mehr als 95% in kaltem Wasser löslich geworden ist. Was bedingt die Kaltwasserlöslichkeit? das ist eins der Probleme, die wir uns in dieser Abhandlung vorlegen werden.

Mit den so erhitzten Stärkemustern wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

a) Einfluß auf das Röntgenspektrum. Die erhitzte Stärke, die nach einem Tage an der Luft das hygroskopische Wasser wieder aufgenommen hatte, wurde in dünnwandigen Glasröhrchen eingeschlossen (Lumen 1·0 mm, Wanddicke einige Hunderstel Millimeter), und in diesem Zustande durchleuchtet.

b) Verminderte Hygroskopizität der erhitzten Präparate. Bei 180° und bei 200° C erhitzte Stärkemuster wurden — bevor sie hygroskopisches Wasser an der Luft angenommen hatten — in kleinen Exsiccatoren über einem Schwefelsäure—Wasser-Gemisch, das eine reduzierte Dampfspannung von $h = 0{\cdot}414$ besitzt[1]), bis zur Gewichtskonstanz belassen. Gleichzeitig wurden Muster von Stärke bei Zimmertemperatur über P_2O_5 bis Gewichtskonstanz getrocknet und dann gleichfalls über das Schwefelsäure—Wasser-Gemisch ($h = 0{\cdot}414$) bis zur Gewichtskonstanz belassen. Der Unterschied der so gefundenen Werte gibt an, bis zu welchem Grade die Stärke an Hygroskopizität verloren hat durch die Umsetzung in Röstdextrin. Die Endzustände (Gewichtskonstanz) werden bei solchen Versuchen nur annähernd erreicht.

c) Feststellung des Gewichtsverlustes bei der Dextrinierung. 5 g der bei 100° in vacuo über P_2O_5 vorgetrockneten Stärke wurden auf die oben beschriebene Art in einem gewogenen Reagensrohr erhitzt; nach dem Erhitzen wurde das sorgfältig von Öl befreite Rohr wiederum gewogen. Die Ergebnisse dieser Bestimmung sind mit der vorher unter b) besprochenen Abnahme der Hygroskopizität zu vergleichen.

d) Prozentsatz löslich gewordener Substanz. Welcher Prozentsatz der Stärke (berechnet auf trockene Stärke) löst sich in der zehnfachen Menge Wasser von 20° (im Drehthermostaten während 48 Stunden)? Die ungelöst gebliebene Substanz wurde auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kaltem Wasser und dann mit 96%igem

---

[1]) Die reduzierte Dampfspannung h ist die Dampfspannung des Schwefelsäure—Wasser-Gemisches, dividiert durch die Dampfspannung des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur. h wechselt nur wenig mit der Temperatur.

Alkohol ausgewaschen, dann getrocknet gewogen. Da es in der Industrie gebräuchlicher ist, die Suspension der erhitzten Stärke klar zu filtrieren und einen aliquoten Teil des Filtrates im gewogenen Nickeltiegel zur Trockne einzudampfen und zu wiegen, haben wir auch diese Methode benutzt. Die auf zweierlei Art erhaltenen Zahlen stimmten gut überein (0·3% höchster Fehler). In der Abhandlung sind die Mittelwerte angegeben worden.

e) Prozentsatz welcher nach dem Abkühlen ausfällt. Welcher Prozentsatz der bei 100° gelösten Substanz retrogradiert zu einer wasserunlöslichen Substanz (beim 14tägigem Stehen bei 2° nach Zufügung einiger Tropfen Toluol)? Von der klar abzentrifugierten Flüssigkeit wurde ein aliquoter Teil im Nickeltiegel bei 100° trocken gedampft und gewogen. Am Nickel klebt die Substanz nicht; sie blättert ab und läßt das Wasser entweichen.

f) Wieviel Säure hat die Erhitzung gebildet? (gemessen durch die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{100}$ norm. *NaOH*, welche zur Neutralisation mit Phenolphthalein als Indikator notwendig sind; dazu wurde 1 g Stärke durch Erhitzen in 20 cm³ kohlensäurefreiem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen titriert).

g) Wieviel Prozent reduzierenden Zucker enthält die erhitzte Stärke? (Untersucht nach BERTRAND[1])). Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß man das bei 3 Minuten langem Kochen der Zuckerlösung mit der FEHLINGschen Lösung ausgeschiedene Cuprooxyd auf ein Asbestpolster absaugt und sofort durch schwefelsaures Ferrisulfat in Lösung bringt; dadurch wird eine äquivalente Menge Ferrisalz in Ferrosalz umgewandelt, das mit $KMnO_4$ titrimetrisch bestimmt wird. 1 cm³ $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ entspricht einer Kupfermenge von 6·36 mg. Die Prozente Zucker werden aus einer Tabelle entnommen. (In diesem Falle wurde 1 g Substanz in 20 cm³ heißem Wasser gelöst.)

h) Ändert sich das Reduktionsvermögen der Stärke? (Gemessen nach T. C. TAYLOR in einer Weise, welche nach den Untersuchungen dieses Forschers, nur das Reduktionsvermögen des Dextrins, nicht das von etwa anwesendem Zucker berücksichtigt; dieser Versuch wurde nur an Kartoffelstärke ausgeführt)[2]). 50 mg der trockenen Stärke werden in einem Reagensrohr mit 10 cm³ $^1/_{10}$ norm.

---

[1]) BERTRAND, Bl. (3) **35** (1906) 1285. [2]) T. C. TAYLOR und G. M. SALZMANN, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 264.

NaOH während 1 Stunde im Wasserbad unter Vermeidung von Wasserverlust erhitzt. Der Inhalt wird dann mit 10 cm³ Wasser in einen ERLENMEYER-Kolben gespült; 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung werden zugegeben; mit $^1/_{10}$ norm. *HCl* wird neutralisiert. Dann wird 5 cm³ $^1/_{10}$ norm. *NaOH* zugegeben und die durch einen Vorversuch bestimmte Menge $^1/_{40}$ norm. Jodlösung (in *KJ*) zugefügt. Die Lösung bleibt nun genau 15 Minuten an einem dunklen Orte stehen; sie wird dann sofort mit 10 cm³ Salzsäure (spez. Gewicht 1·185, 1 zu 1 mit Wasser verdünnt) versetzt und mit $^1/_{40}$ norm. Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert.

i) Ändert sich die Fluorescenzfarbe im ultravioletten Licht? (Die Untersuchung geschah mit der üblichen Hanau-Quarzlampe.)

j) Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Dextrinierung (bei Kartoffelstärke). Die Stärke wurde nach $^1/_2$-, 1-, 3-, 4stündigem Erhitzen und länger auf Löslichkeit, Retrogradation und Säuregrad untersucht, um den Fortschritt der Dextrinierung zu messen.

2. Ergebnisse der Röntgenuntersuchung.

Die Röntgenuntersuchung lehrt prinzipiell bei allen Stärkearten das gleiche; nur treten die einzelnen Änderungen des Röntgenspektrums — je nach der Stärkeart — bei verschiedener Temperatur auf. Diese Temperatur ist als charakteristisch für das betreffende Stärkemuster zu betrachten.

Eine Übersicht der Ergebnisse folgt hier unten. Wir nehmen dazu zuerst den Fall der Kartoffelstärke[1]), dann den der Weizenstärke, dann den der anderen untersuchten Stärkearten.

a) Kartoffelstärke.

Bei 100° C bleibt das *B*-Spektrum der Kartoffelstärke (Fig. 2) praktisch unverändert; der 1-Ring ist nicht geschwächt, die 6-Ringe (sie sind doppelt) haben an Schärfe nicht verloren; die peripheren Ringe (z. B. 8 und 9)[2]) sind ungeschwächt geblieben. Fig. 1 bringt eine schematische Darstellung des gewöhnlichen *B*-Spektrums. Bei

[1]) Wir sprechen hier über ein anderes Muster Stärke wie in der vorläufigen Mitteilung (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934) 555). [2]) Bezeichnung nach der ersten Abhandlung der Reihe und nach Fig. 1 der vorliegenden Abhandlung.

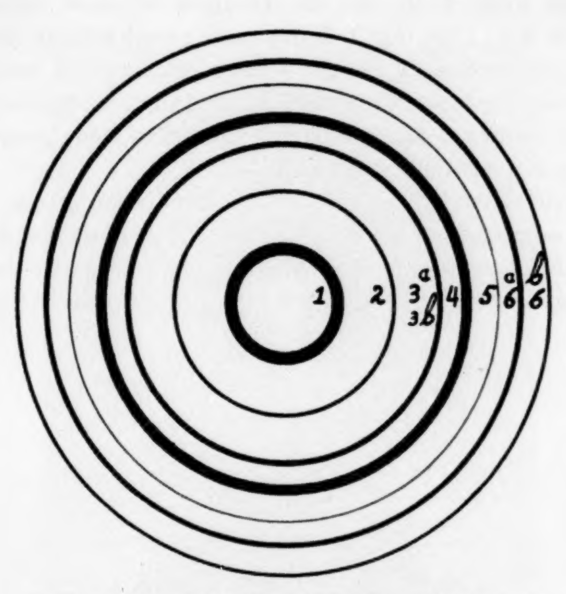


Fig. 1. Schematische Darstellung des *B*-Spektrums.

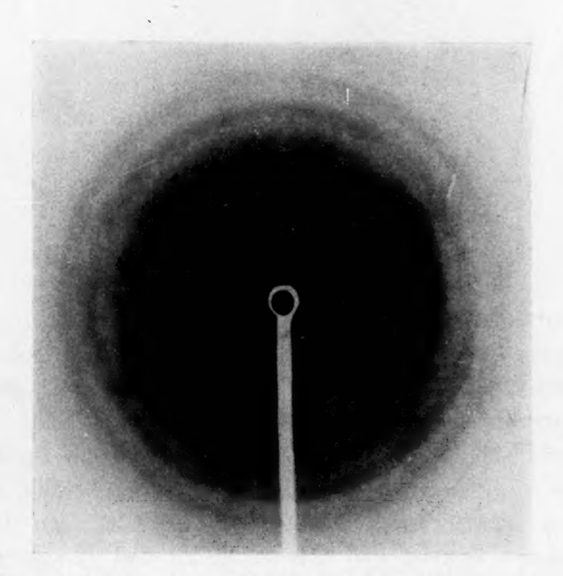


Fig. 2. *B*-Spektrum auf 100° erhitzter Kartoffelstärke.

120° C liegt zwar noch ein der Hauptsache nach unverändertes *B*-Spektrum vor, aber der 1-Ring ist geschwächt (er ist etwa auf die gleiche Intensität wie der 4-Ring gefallen, während er vorher viel intensiver als dieser war); die 6-Ringe (6a und 6b) sind ein wenig unscharf geworden; die peripheren Interferenzen außerhalb der 6-Ringe, sind wesentlich geschwächt.

Bei 140° C ist schon eine starke Veränderung des Röntgenspektrums aufgetreten: der 1-Ring ist stark geschwächt, die 6-Ringe sind weitgehend zu einer breiten unscharfen Interferenz verschmolzen; die peripheren Interferenzen sind nicht mehr sichtbar (Fig. 3).

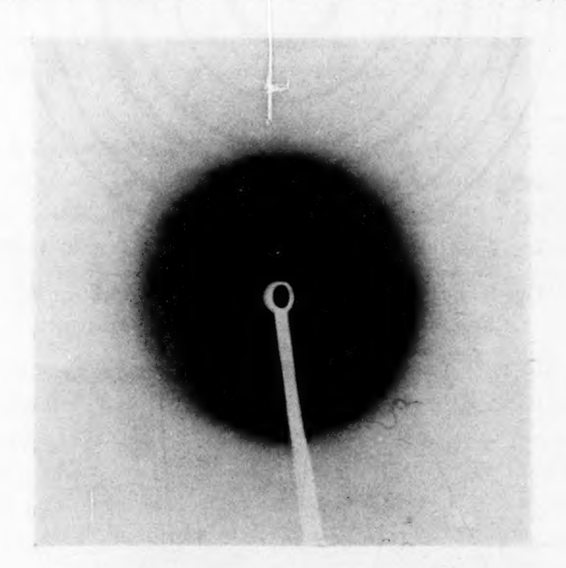


Fig. 3. Kartoffelstärke auf 140° erhitzt.

Bei 160° und 170° C sind die gleichen Änderungen noch etwas stärker ausgeprägt. Die Bilder von 160° gleichen weitgehend denen von 140°. Bei 170° ist der 1-Ring nur noch eben sichtbar. Die 6-Ringe sind stark geschwächt.

Bei 180° C sieht das Röntgenbild wie ein amorphes Spektrum aus. Die 6-Ringe sind ganz verschwunden; an deren Stelle liegt bloß eine ziemlich scharfe Schwärzungsgrenze (Fig. 4). (In der Photometrierungskurve erweist sich eine solche als viel weniger scharf, als man auf Grund der visuellen Betrachtung glauben könnte; das Auge übertreibt, wie bekannt, solche Kontraste.)

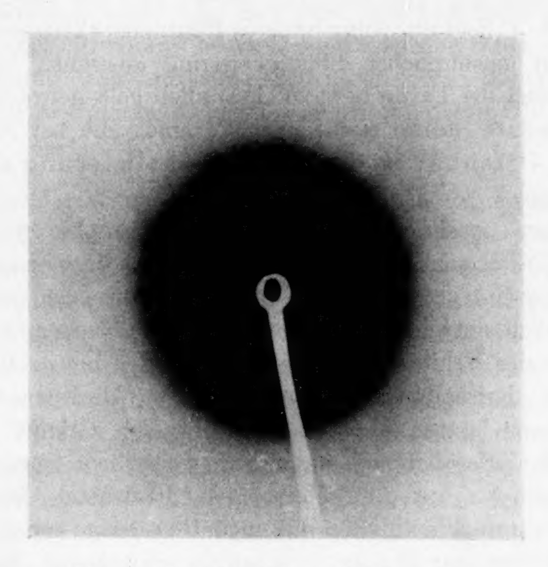


Fig. 4. Kartoffelstärke auf 180° erhitzt.

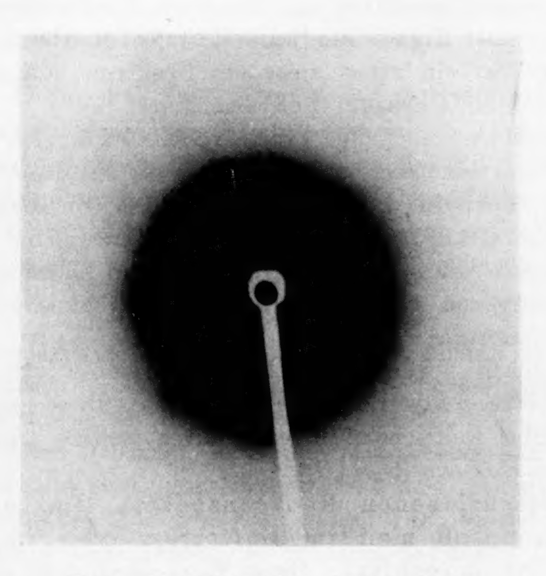


Fig. 5. Kartoffelstärke auf 220° erhitzt.

Bei 200° C liegt praktisch das gleiche Bild wie bei 180° vor.

Bei 220° C liegt ein völlig anderes Röntgenspektrum vor (Fig. 5), das wie ein gewöhnlicher Flüssigkeitsring aussieht. Dazu ist zu bemerken, daß die Farbe bei 220° bräunlich gelb geworden ist. Die bei 220° erhitzte Stärke riecht nach Caramel; die bei 200° erhitzte noch nicht. Offenbar ist bei 220° Caramelisierung der Stärke eingetreten.

Aus den beschriebenen röntgenspektrographischen Veränderungen läßt sich schließen, daß bis 160° noch immer ein Kristallspektrum der Stärke vorliegt — das freilich unscharf geworden ist. Wahrscheinlich entweicht um so mehr Kristallwasser, je höher die Temperatur des Erhitzens gewesen ist (wie das bei quellbaren Substanzen mit „Kristallwasser" gewöhnlich ist). Und gerade das Entweichen dieser letzten Mengen Kristallwasser zerstört die Regelmäßigkeit des Kristallgitters, und zwar in weitgehend irreversibler Art.

Von 180° bis mit 200° bleibt das Gitter nach dem Erhitzen noch stärker unregelmäßig, so daß eigentlich kaum mehr von einem Kristallspektrum der Stärke — auch in veränderter Form — gesprochen werden kann. Nur die 3- und 4-Ringe sind übrig geblieben, mehr oder weniger verschmolzen. Man kann das Spektrum vielleicht als dasjenige einer Ruine eines Stärkekristalls bezeichnen.

Bei 220° ist ein neues amorphes Spektrum aufgetreten, das wahrscheinlich ein Caramelspektrum ist.

Nach den Untersuchungen von A. Gélis bildet sich bei höherer Erhitzung von trockenem, bei 180° C hergestelltem Röstdextrin (amidon torrifié) nur ein wasserlösliches Produkt von schwarzbrauner Farbe, welches Gélis Pyrodextrin genannt hat. Es hat die elementare Zusammensetzung ($4\,C_6H_{10}O_5 - 1\,H_2O$) und bildet sich — nach der Auffassung von A. Gélis — durch Wasserentziehung aus dem Molekül von Röstdextrin.

Es entstehen — wie gesagt — keine anderen löslichen Produkte bei dem Übergang von Röstdextrin in Kohle. Diese graduelle Verkohlung findet wahrscheinlich statt durch weitere graduelle Entziehung von H_2O aus $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Die beschriebenen Röntgenspektra sind nun genau die gleichen, ob man im Luftstrom oder im O_2-freien Stickstoffstrom erhitzt. Diese Tatsache spricht stark dafür, daß bei der Röstdextrinbildung — bei der von uns studierten Erhitzung während einiger weniger Stunden — die Oxydation durch

den Luftsauerstoff keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt. Noch ein zweiter Umstand bei unseren Versuchen führt zu derselben Schlußfolgerung. Der Luftstrom geht nicht durch die trockene, eingestampfte Stärkemasse, sondern berührt nur deren Oberfläche.

b) Weizenstärke.

Im Falle der Weizenstärke ist die Sachlage wesentlich einfacher, da bis mit 200° ein kaum verändertes *A*-Spektrum vorliegt; nur der 6-Ring ist geschwächt dem 4-Ring gegenüber. Und zwar um so mehr, je höher erhitzt worden ist. Bei 200° war die Intensität auf etwa die Hälfte geschwächt. Anscheinend verträgt die Substanz mit *A*-Spektrum eine weitgehende Entziehung und Wiederaufnahme des Kristallwassers (eventuell eine Änderung der Form des Moleküls) viel besser als eine Stärke mit *B*-Spektrum, ohne dauernd in eine Ruine überzugehen. Es mag aber daran erinnert werden, daß auch die Substanz mit *A*-Spektrum im wasserfreien Zustande ein anscheinend amorphes Spektrum aufweist, das weitgehend mit unserer Fig. 4 übereinstimmt.

Im O_2-freien Stickstoffstrom erhitzt, wurden ganz ähnliche Röntgennegative erhalten; ein deutlicher Unterschied gegenüber den Erhitzungen in Luft war nicht nachzuweisen.

c) Tapioka-, Mais-, Maranta- und Batatastärke.

Bekanntlich weist Mais ein *A*-Spektrum auf, Tapioka, Maranta und Batata ein *C*-Spektrum mit mittelstarkem 1-Ring. Sie verhalten sich prinzipiell ähnlich wie Kartoffel- und Weizenstärke. Der 1-Ring verschwindet bei höherer Temperatur, der 6-Ring schwächt sich, und zwar um so mehr, je höher die Erhitzungstemperatur gewesen ist.

d) Zusammenfassung.

Zusammenfassend kann man sagen, daß überall durch das Erhitzen und durch die nachherige Wiederaufnahme des hygroskopischen Wassers, diejenigen Änderungen dauernd zurückbleiben, welche sonst reversibel durch Trocknen bei Zimmertemperatur über P_2O_5 entstehen; und zwar sind diese Änderungen um so intensiver, je höher die Temperatur des Trocknens gewesen ist. Wenn wir dabei bedenken, daß alle Muster beim Anfang des Erhitzens das in Fig. 4 abgebildete, anscheinend amorphe Spektrum aufweisen, so sieht man, daß offenbar die ganzen Änderungen — bis Caramelisierung eintritt — sich als Irreversibilitäten bei der Wiederaufnahme des hygro-

skopischen Wassers beschreiben lassen. Sind sie aber auch wirklich nicht etwas anderes als das? Durch das Erhitzen, oder durch die sehr vollständige Wasserentziehung tritt irgendeine Änderung auf, wodurch die entwässerten Stärkekriställchen ihr Kristallwasser dauernd nicht wiederum aufnehmen können. Liegt nur eine irreversible Störung im Kristallgebäude vor? Oder liegt eine Änderung der Moleküle vor?

Kombiniert man diese Fragestellung, welche aus den Röntgenversuchen hervorgeht, mit denjenigen von § 5, in dem nachgewiesen wird, daß bei der Röstdextrinbildung mehr als 90% der Substanz kaltwasserlöslich geworden ist, so ergibt sich die zwingende Antwort, daß beim Ende der Röstdextrinbildung das Röntgendiagramm in dasjenige der wasserlöslichen Komponente des Röstdextrins übergegangen ist (bei Kartoffel Fig. 4).

3. Die Hygroskopizität der dextrinierten Muster.

Wir haben dann gewichtsmäßig geprüft, in welchem Grade erhitzte Muster an der Luft hygroskopisches Wasser wiederum aufnehmen. Zu diesem Zweck werden Muster von 1 g im Schälchen über ein Schwefelsäure—Wasser-Gemisch mit reduzierter Dampfspannung $h = 0.414$ gestellt, und dort bis zur Gewichtskonstanz stehengelassen. Es ergab sich, daß alle Muster nur einen Teil ihres hygroskopischen Wassers wieder aufnehmen, und zwar um so weniger, je höher die Erhitzungstemperatur gewesen ist. Zum Vergleich wurde ein Muster der nicht dextrinierten Stärke bei Zimmertemperatur 2 Wochen über P_2O_5 in vacuo ausgetrocknet und dann über dem

Tabelle 1. Änderung der Hygroskopizität bei sechs verschiedenen Stärkearten bei der Bildung von Röstdextrin.

Stärkeart	Hygroskopisches Wasser	$h = 0.414$ nach Trocknen mit P_2O_5 Zimmertemperatur	Wiederaufgenommenes Wasser in Prozent	
			nach 180°	nach 200°
Kartoffel	19·3	17·2	12·2 (— 5·0)	10·8 (— 6·4)
Kartoffel N_2	19·3	17·2	12·2 (— 5·0)	10·7 (— 6·5)
Weizen	18·2	16·0	14·2 (— 1·8)	7·6 (— 8·4)
Weizen N_2	18·2	16·0	14·2 (— 2·0)	7·6 (— 8·2)
Mais	19·1	17·0	13·6 (— 3·4)	8·5 (— 8·5)
Tapioka	17·3	15·7	12·8 (— 2·9)	10·2 (— 5·5)
Maranta	17·8	15·8	14·0 (— 1·8)	11·1 (— 4·7)
Batata	17·8	15·4	13·6 (— 1·8)	10·8 (— 4·6)

gleichen Gemisch ($h = 0.414$) bis zur Gewichtskonstanz belassen (siehe vertikale Spalte 3). Endlich wurde der Wassergehalt der sechs Stärkearten bestimmt, nachdem sie sich durch Liegen an der ziemlich feuchten Luft von Amsterdam mit hygroskopischem Wasser gesättigt hatten (vertikale Spalte 2). Hinter der vierten und fünften Spalte stehen in Klammern die Unterschiede gegenüber dem Wassergehalt der Spalte 3.

Wir finden daher wiederum, daß die entwässerten Stärkekriställchen einen Teil des Kristallwassers nicht wieder aufnehmen können, wenn sie genügend hoch (und genügend lange, $2^1/_2$ Stunden) erhitzt worden sind.

4. Gewichtsverlust der vorgetrockneten Stärke bei der Dextrinierung.

Der Gewichtsverlust wurde bei 180° und 200° bei Kartoffel- und Weizenstärke im Luft- und im Stickstoffstrom verfolgt. Es zeigt sich, daß Kartoffelstärke bedeutend mehr von ihrem Gewicht verliert als Weizenstärke:

	180°	200°
Kartoffel	4·6%	5·6%
Kartoffel N_2 . .	4·4%	5·7%
Weizen	0·3%	2·8%
Weizen N_2 . . .	0·4%	2·6%

Man würde erwarten, daß je größer der Gewichtsverlust ist, desto grundlegendere Veränderungen im Stärkekorn das Erhitzen hervorgerufen hat und daß z. B. dann die Fähigkeit zur Wiederaufnahme des hygroskopischen Wassers bei Kartoffelstärke mehr abnehmen müßte als bei Weizenstärke. Der Vergleich der entsprechenden Zahlen in Tabelle 1 zeigt aber, daß dies nur bei Erhitzen auf 180° der Fall ist. Bei 200° Erhitzen liegen die Verhältnisse umgekehrt, obzwar die Unterschiede hier kleiner sind als bei 180° (—6·4% bei Kartoffel, —8·3% bei Weizen).

Es ist fernerhin noch zu erwähnen, daß Elementaranalysen, die an auf 180° und 200° erhitzten Stärkemustern (Kartoffel und Weizen) ausgeführt wurden, zeigen, daß beim Erhitzen die Zusammensetzung der Stärke sich nicht ändert, und zwar weder beim Erhitzen in Luft noch im Stickstoffstrom. Das ist im Zusammenhang mit diesen festgestellten Gewichtsverlusten eine merkwürdige Tatsache und muß vielleicht durch eine an der Oberfläche des Stärkekorns sich voll-

ziehende vollständige Zersetzung erklärt werden[1]). Die früher durch GÉLIS (S. 108) bei höherer Erhitzung festgestellte Wasserentziehung tritt bei unseren Mustern scheinbar erst über 200° auf.

5. Änderungen in der Größe des löslichen Anteils und im Vermögen zu retrogradieren.

Besprechen wir wiederum zuerst die Kartoffelstärke, dann die Weizenstärke und endlich kurz die anderen Stärkearten.

a) Kartoffelstärke.

Von 100° bis 160° steigt die Menge Substanz, welche sich im Wasser löst, nur relativ wenig (bis zu 10 %). Von 160° bis 180° findet ein fast senkrechtes Ansteigen der Kurve statt (Fig. 6);

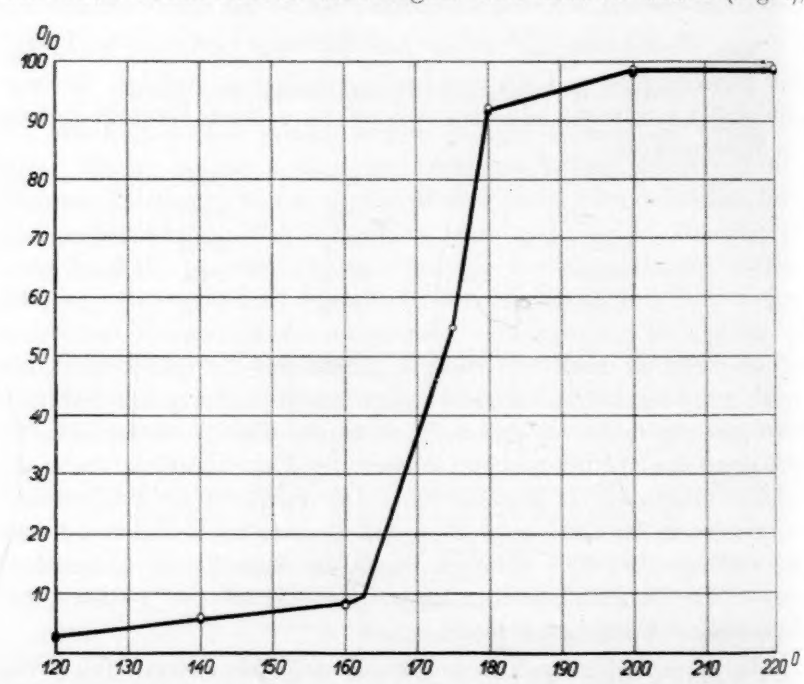


Fig. 6. Menge löslicher Stärke in der 10fachen Menge Wasser bei 20° in Abhängigkeit vom Grad des Erhitzens.
○ In Luft erhitzt. ● In N_2 erhitzt.
Bei 175° fallen die zwei Punkte völlig zusammen.

[1]) Natürlich wurde bei den für die Elementaranalyse gebrauchten Mustern die Aufnahme von hygroskopischem Wasser strengstens vermieden.

bei 180° ist mehr als 90% im kalten Wasser löslich geworden. Von da ab nimmt die Löslichkeit langsam noch etwas weiter zu, bis bei 220° nahezu alles in Wasser löslich geworden ist. Die Kurven beim Erhitzen in Luft und in O_2-freiem Stickstoff fallen praktisch zusammen (wiederum ein Hinweis, daß die Pyrodextrinbildung bei kurzer Zeit des Erhitzens wenig mit Oxydation zu tun hat).

Umgekehrt verläuft die Menge Substanz, welche bei 2° C aus der 10%igen bei 100° C bereiteten Lösung in 14 Tagen wiederum ausfällt. Bis und mit 160° fällt fast alles aus (bis auf etwa 10% bei 160°). Von 180° ab nimmt die Menge, welche in 14 Tagen ausfällt, rasch ab. Bei 200° fällt nahezu nichts mehr aus.

Vergleicht man die Menge Stärke, welche sich im kalten Wasser löst, mit derjenigen, welche nach 14tägigem Retrogradieren gelöst bleibt, so findet man nahezu übereinstimmende Zahlen, wie die zusammenfassende Tabelle 3 lehrt.

Diese Zahlen legen die Annahme nahe, daß durch das Erhitzen sich eine Substanz bildet, welche in kaltem Wasser löslich ist, und deren Lösungen nicht retrogradieren; diese Substanz ist eben das Röstdextrin. Ist das Erhitzen ungenügend gewesen, so besteht ein Gemisch von Röstdextrin und von einer nur in heißem Wasser löslichen Substanz, die noch retrogradiert. Wir haben jetzt versucht, beide Bestandteile zu trennen und näher zu charakterisieren, besonders unter Anwendung der Röntgenspektrographie.

Wir haben also eine bei 175° trocken erhitzte Stärke, von welcher annähernd 50% in kaltem Wasser löslich geworden war, mit der zehnfachen Menge Wasser ausgezogen und beide Teile untersucht.

Der unlösliche Anteil, wasserfeucht untersucht, gibt nach 15 Minuten Ausziehen ein *B*-Spektrum und ebenfalls nach 48stündigem Ausziehen ein gewöhnliches scharfes *B*-Spektrum. Löst man diesen, nach 48 Stunden kalt unlöslichen Anteil in heißem Wasser und fällt diese Lösung mit der auf einmal zugefügten 20fachen Menge 96%igen Alkohols, so erhält man ein *V*-Spektrum; der 5'-Ring ist als scharfe Interferenz sichtbar. Diese, ein *V*-Spektrum zeigende Substanz retrogradiert, mit Wasser angefeuchtet, leicht zu einer Substanz mit *B*-Spektrum.

Der lösliche Anteil, mit der 20fachen Menge 96%igem Alkohol gefällt, gibt einen flockigen Niederschlag, der mit viel Alkohol zu

einem — sehr hygroskopischen — Pulver verrieben werden kann. Dasselbe gibt ein unklares, anscheinend aus zwei amorphen Ringen bestehendes Spektrum, das demjenigen von amorph gefälltem Glykogen und von amorph gefälltem Dextrin ähnlich sieht (Fig. 7). Wahrscheinlich liegt in allen diesen Fällen ein amorphes Röntgenspektrum vor[1]).

Die noch etwas zweifelhafte Auffassung, daß der feuchte unlösliche Anteil bei Kartoffelstärke auch im frischen Zustande ein *B*-Spektrum aufweist, wird durch den Umstand gestützt, daß die

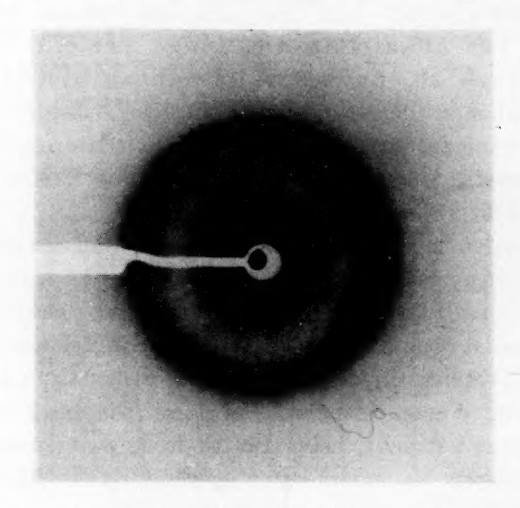


Fig. 7. Löslicher Anteil der auf 170° erhitzten Kartoffelstärke, der mit Alkohol entwässert worden ist.

unlöslichen Anteile von Weizen- und Maisstärke ein *A*-Spektrum geben, bei Maranta, Tapioka und Batata (Sweet potato) ein *C*-Spektrum, also praktisch die gleichen Spektra wie die nicht erhitzten Stärken sie geben. Beim kaltwasserunlöslichen Anteil von Weizen- und Maisstärke war kein 1-Ring zu sehen (alkohol-entwässert untersucht); wäre dieser Anteil in den 48 Stunden des Ausziehens retrogradiert, müßte ein 1-Ring des *B*-Spektrums anwesend sein.

Die Jodfarbe des unlöslichen Anteils ist dunkelblau, die des löslichen Anteils braunrot.

[1]) Die Möglichkeit eines sehr unscharfen Retrogradationsspektrums (*B*— + *V*, *B*— = *V*—) ist nicht ganz von der Hand zu weisen, wird aber von den vorliegenden Röntgennegativen nicht genügend gestützt.

Es wurde dann noch untersucht, wie weit der nach 15 Minuten Ausziehen lösliche bzw. unlösliche Anteil retrogradiert. Die quantitativen Bestimmungen des retrogradierenden Anteils sind in 10%iger Lösung nach einem Aufbewahren bei 2° während 2 Wochen (wie oben angegeben, S. 103) ausgeführt worden. Untenstehende Tabelle vereinigt die Resultate.

Tabelle 2. Retrogradation des löslichen und unlöslichen Anteiles bei Kartoffelstärke (die Zahlen bezeichnen die retrogradierte Menge in Prozenten).

100°	Löslicher Teil	Unlöslicher Teil
120°	0·01	99·8
140°	0·03	100·0
175°	0·03	99·6
190°	0·06	99·5
200°	0·02	99·6
200°	0·01	99·8

Es zeigt sich also klar, daß, während der unlösliche Anteil sein Retrogradationsvermögen vollkommen erhalten hat, der lösliche Anteil gar nicht mehr retrogradiert. Auch in 50%iger Lösung untersucht zeigt der lösliche Anteil keine Neigung zur Retrogradation. Wahrscheinlich ist daher der unlösliche Anteil eine Substanz, welche noch weitgehend Stärkecharakter hat und dabei der löslichen Stärke nahekommt. Der lösliche Anteil ist die neugebildete Substanz, das Pyrodextrin.

Ungenügend hoch erhitzte Stärke wird also nur zum Teil im kalten Wasser löslich sein, ihre konzentrierten Lösungen lassen in heißem Wasser den stärkeartigen, nicht in Pyrodextrin übergeführten Anteil durch Retrogradation ausfallen. Die Technik nennt das „setting back of British gum". Es ist dabei der interessante Umstand zu erwähnen, daß die abgesetzte Substanz sich in der Form von kleinen runden anisotropen Körnern (mit schwarzem Polarisationskreuz wie Stärkekörner) abscheiden kann. Die Menge Substanz, welche aus einer solchen Lösung retrogradiert, ist daher ein Maß für die Menge Substanz, welche noch nicht in Pyrodextrin überführt worden ist, sondern noch Stärkecharakter hat.

b) Weizenstärke.

Bis mit 160° löst sich nur ein kleiner Teil im kalten Wasser. Von 160° bis 180° steigt dieser Anteil von 3 auf 14%, bei 190° auf 63%, bei 200° auf 93%.

Auch hier retrogradiert aus der bei 100° hergestellten Lösung um so mehr Substanz, je weniger sie sich in kaltem Wasser löst. Die beiden Zahlenreihen stimmen ziemlich gut überein, aber nicht so gut wie bei Kartoffelstärke (siehe zusammenfassende Tabelle 3).

Das Röntgenspektrum des löslichen Anteils (alkoholentwässert) sieht bei Weizen (190°) viel schärfer aus als bei Kartoffelstärke; es ähnelt hier einem *V*-Spektrum. Vielleicht liegt also eine stark abgebaute Stärke vor, die nicht mehr retrogradiert, aber dennoch ein ziemlich scharfes *V*-Spektrum gibt.

Tabelle 3. Vergleichende Liste der Temperaturen, bei denen das Röstdextrin sich bildet.

Kartoffelstärke (Luft)				Kartoffelstärke (Stickstoff O_2-frei)			
Löslicher Anteil		Nicht retrogradierender Anteil		Löslicher Anteil		Nicht retrogradierender Anteil	
Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%
120	2·5	160	8·5	120	2·85	120	3·0
140	5·6	170	44·5	140	6·1	160	7·1
160	8·5	180	91·0	160	8·4	175	45·2
165	11·0	200	97·5	175	54·5	180	90·5
170	45·0			180	92·0	200	97·4
175	54·5			200	98·5	220	97·8
180	91·5			220	98·8		
200	98·0						
220	98·6						
Vor dem Erhitzen: Menge löslicher Stärke 0·67 %				Vor dem Erhitzen: Menge löslicher Stärke 0·67 %			

Weizenstärke (Luft)				Weizenstärke (Stickstoff O_2-frei)			
Löslicher Anteil		Nicht retrogradierender Anteil		Löslicher Anteil		Nicht retrogradierender Anteil	
Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%
120	2·2	120	2·5	120	2·4	120	2·2
140	3·0	160	5·0	140	3·0	160	4·5
160	3·2	180	39·5	180	13·3	180	39·8
180	13·8	190	89·8	190	62·8	190	89·6
190	63·2	200	95·0	200	93·8	200	94·7
200	93·3	220	96·5	220	95·0	220	95·5
220	94·6						
Vor dem Erhitzen: Menge löslicher Stärke 0·41 %				Vor dem Erhitzen: Menge löslicher Stärke 0·41 %			

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Maisstärke				Tapiokastärke			
Löslicher Anteil		Nicht retrogradierender Anteil		Löslicher Anteil		Nicht retrogradierender Anteil	
Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%
120	1·8	120	1·8	120	1·6	180	3·5
140	2·0	160	3·5	140	2·3	190	41·5
160	2·5	180	19·8	160	2·0	200	90·0
180	10·0	190	82·8	170	2·5	220	96·0
190	57·2	200	92·5	180	3·5		
200	91·8	220	95·4	190	53·8		
220	94·8			200	89·0		
				220	96·5		
Vor dem Erhitzen: Menge löslicher Stärke 0·39 %				Vor dem Erhitzen: Menge löslicher Stärke 0·32 %			

Batatastärke				Marantastärke			
Löslicher Anteil		Nicht retrogradierender Anteil		Löslicher Anteil		Nicht retrogradierender Anteil	
Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%	Temp. in Grad	%
120	3·0	140	7·5	120	1·6	140	2·0
140	5·0	190	53·5	140	1·8	180	2·0
160	6·2	200	95·5	180	2·6	190	3·0
180	7·4	220	97·0	190	60·5	200	36·8
190	49·2			200	96·0	220	93·6
200	89·5			220			
220	96·5						
Vor dem Erhitzen: Menge löslicher Stärke 0·35 %				Vor dem Erhitzen: Menge löslicher Stärke 0·23 %			

Um dies zu prüfen, wurde die alkoholentwässerte Substanz mit wenig Wasser angefeuchtet und geprüft, ob sie retrogradiert. Dazu wurde sie über Schwefelsäure—Wasser-Gemische (Nr. 12, $12^1/_2$, 13, $13^1/_2$, 14) gebracht und nach 2 Tagen alkoholentwässert untersucht. Es ergab sich, daß alle Muster ein unverändertes *V*-Spektrum aufweisen und daß damit die obige Vermutung bestätigt wird.

c) Andere Stärkearten.

Hier findet man im Prinzip das gleiche wie bei Kartoffel- und Weizenstärke. Die Temperatur, bei welcher 50% der Substanz

wasserlöslich geworden ist, liegt bei den einzelnen Stärkearten wie folgt:

Kartoffel (B),	Weizen (A),	Mais (A),	Manihot (C),	Batata (C),	Maranta (C)
172°	187°	188°	188°	190°	188°

Die Reihenfolge ist daher:

Kartoffel < Weizen Mais Manihot Batata < Maranta.

Diese Reihenfolge stimmt mit den Ergebnissen der Röntgenforschung gut überein (siehe Abschnitt 2).

6. Die Säurezahlen.

Beim Erhitzen in trockener Luft bzw. in O_2-freiem Stickstoffstrom, wurden nach dem Abkühlen die folgenden Zahlen erhalten bei Kartoffel- und Weizenstärke nach Wasseraufnahme an der Luft.

Grad	Kartoffelstärke		Weizenstärke		
	Luft	N_2	Luft	N_2	
120	5·00	5·03	3·21	3·22	cm³ $^1/_{100}$ norm. *NaOH*
140	5·02	5·03	3·22	3·26	„ „ „
160	5·03	5·04	3·24	3·22	„ „ „
170	5·20	5·00	3·25	3·22	„ „ „
180	5·70	5·12	3·42	3·26	„ „ „
190	5·77	5·08	3·84	3·22	„ „ „
200	5·86	5·12	3·86	3·26	„ „ „
220	5·84	5·12	3·90	3·22	„ „ „

Wie man sieht, bleibt die Zunahme des Säuregrades aus, wenn man die Erhitzung in sauerstofffreiem Stickstoff ausführt.

Zwischen 120° und 220° beträgt der Unterschied:

	Luft	N_2
Kartoffel	0·84	0·09
Weizen	0·69	0·01

0·01 norm. *NaOH* per 1 g Stärke.

Dieselbe scheint uns daher sekundär zu sein, eine schwache Oxydation die neben der eigentlichen Umsetzung verläuft. Wahrscheinlich werden durch die Oxydation Carboxylgruppen gebildet; dieselben könnten als „ionogene Gruppen“ die Hydrophilie des Präparates etwas erhöhen. Diese Schlußfolgerungen decken sich gut mit den in früheren Paragraphen erwähnten Tatsachen.

Hängt diese Oxydation irgendwie mit der Umsetzung in lösliche Substanz zusammen? Um diese Frage etwas näher zu untersuchen, haben wir die Zunahme des Säuregrades auch bei den vier anderen Stärkearten (in Luft) ausgeführt:

Grad	Maisstärke	Manihotstärke	Batatastärke	Marantastärke
120	3·02	2·62	2·70	2·00
140	3·30	2·62	2·72	2·12
160	3·36	2·84	2·88	2·20
180	3·50	3·50	3·54	2·30
200	3·60	3·50	3·52	2·40
220	3·80	3·50	3·53	2·62

Ein gewisses Symbatgehen mit Löslichkeit und Röntgenspektrum ist anscheinend da; die lösliche Modifikation könnte daher etwas oxydabler sein, oder bei bzw. nach der Bildung derselben, könnte die Oxydation leichter auftreten. Aber es könnte diese Symbasie auch zufälliger Natur sein. Man kann aus dem vorliegenden Material noch kein endgültiges Urteil fällen.

Auffällig ist jedenfalls die verschiedene Oxydation der Stärkearten:

Kartoffel > Weizen Mais > Manihot Batata > Maranta.

Kartoffelstärke oxydiert sich am stärksten, Maranta am schwächsten. Das ist nicht direkt eine Folge der verschiedenen Temperatur der Pyrodextrinbildung. Denn dieselbe liegt — wie wir im 5. Abschnitt gesehen haben, in der Reihenfolge:

Kartoffel < Weizen Mais Manihot Batata < Maranta,

also in geradezu umgekehrter Reihenfolge.

7. Ansteigen des reduzierenden Zuckergehaltes bei Kartoffel- und Weizenstärke.

Die folgende Tabelle vereinigt die Ergebnisse und zeigt ein Ansteigen des reduzierenden Zuckers von derjenigen Temperatur an, bei welcher auch die Löslichkeit der Stärkearten deutlich anfängt zuzunehmen (bei Kartoffel 175°, bei Weizen 185°). Die Zahlen in der Tabelle bedeuten Prozente Glucose.

Tabelle 4.

Temperatur °	100	120	140	160	170	175	180	185	190	200	220
Kartoffel . . .	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·53	0·83	—	0·88	1·20	1·64
Weizen	0·0	0·0	0·0	0·0	—	—	0·0	0·42	0·76	1·03	1·43

8. Alkalilabilität.

Dieselbe wurde nur bei Kartoffelstärke bestimmt. Wir fanden nach der Methode von T. C. Taylor, ausgedrückt in Milligram Jod durch 100 mg Stärke gebunden:

Unerhitzt Grad	0·205 in Luft	0·206 in N_2
120	0·293	0·204
140	0·206	0·216
160	0·208	0·208
170	0·202	0·205
180	0·216	0·210
190	0·212	0·212
200	0·208	0·210
220	0·206	0·206

Übereinstimmend mit früheren Versuchen T. C. Taylors finden wir daher, daß sich die Menge gebundenen Jods — Maß für die Reduktion des Dextrins mit Ausschaltung der Glucose — nicht verändert. Es bilden sich daher bei der Röstdextrinbildung anscheinend nicht mehr freie Aldehydgruppen als bei der Verkleisterung (und Lösung) in Natronlauge.

9. Änderung der Fluorescenzfarbe im ultravioletten Licht.

Alle erhitzte Stärkeproben zeigten eine violette Farbe im ultravioletten Licht der Quarzlampe; nur bei Manihot ging die Farbe etwas ins rötliche über (bei den niedrig erhitzten). Je nach der Temperatur des Erhitzens ist die Art des Leuchtens verschieden. Bei niedriger Temperatur sieht die Masse mehr dunkel, bei höherer Temperatur

Tabelle 5.

	120°	140°	160°	180°	190°	200°	220°
Kartoffel	d	wd	wh	h	h	h	h
Kartoffel N_2	d	wd	wh	h	h	h	h
Weizen	sd	d	wd	wh	h	h	h
Weizen N_2	sd	d	wd	wh	h	h	h
Mais	sd	d	wd	wh	h	h	h
Manihot	d	d	wd	wh	h	h	h
Batata	d	d	wd	wh	h	h	h
Maranta	sd	sd	d	wh	h	h	h

leuchtender aus. Je nach der Stärkeart lag der Übergang von dunkel nach leuchtend bei deutlich verschiedener Temperatur. Tabelle 5 vereinigt die Ergebnisse[1]).

10. Der zeitliche Verlauf der Dextrinierung.

Folgende Versuche geben Einsicht in den zeitlichen Verlauf der Röstdextrinbildung (bei Kartoffelstärke), wenn unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen ausgeführt.

Tabelle 6.

180°	Löslichkeit %	Retrogradation %	Säurezahl in cm³ $^{1}/_{100}$ norm. *NaOH*
$^{1}/_{2}$ Std. erhitzt	48·3	55·2	5·24
1 „ „	91·8	9·4	5·66
3 „ „	91·5	9·2	5·72
4 „ „	91·9	9·1	5·68
200°			
$^{1}/_{2}$ Std. erhitzt	60·3	42·8	5·66
1 „ „	98·2	2·4	5·90
3 „ „	98·0	2·5	5·84
4 „ „	98·4	2·6	5·88

Diese Tabelle zeigt, daß die Dextrinierung bereits nach 1 Stunde vollendet ist, sowohl bei der Erhitzung bei 180°, wie bei 200°. In beiden Fällen haben wir in Luft erhitzt.

Bei den jetzt folgenden Versuchen haben wir — wie angegeben — abwechselnd in Luft und in O_2-freiem Stickstoff erhitzt.

Es stellt sich daher heraus, daß unsere bei $2^{1}/_{2}$ stundenlangem Erhitzen ausgeführten Bestimmungen tatsächlich Endzuständen entsprechen. Es wird ein Endzustand erreicht, bei dem ein ganz bestimmter Prozentsatz löslich gemacht ist. Überdies wird schon nach 1 Stunde dieser Endwert erreicht. Weiteres Erhitzen — selbst bis 48 Stunden — ruft keine weiteren Veränderungen hervor (Tabelle 7). Auffällig in unseren Beobachtungen scheint uns die Tatsache zu sein, daß die Säurezahl nicht mehr zunimmt, auch wenn man die Muster 48 Stunden länger erhitzt. Wahrscheinlich hat sich eine dünne Oberflächenschicht gebildet, welche keinen weiteren Zutritt von Luft mehr gestattet.

[1]) Die Buchstaben bedeuten in dieser Tabelle: d = dunkel, h = hell, s = sehr, w = wenig.

Tabelle 7. **Zeitlicher Verlauf der Dextrinierung bei Kartoffelstärke und bei Weizenstärke.**

(Die Zahlen in der ersten Spalte beziehen sich jeweils auf Erhitzung in Luftstrom, in der zweiten, auf Erhitzung im Stickstoffstrom.)

Kartoffelstärke.

Zeit in Stunden	Prozent lösliche Substanz						Säurezahl in cm³ $^1/_{100}$ norm. *NaOH*					
	160°		175°		180°		160°		175°		180°	
$^1/_2$	8·4	8·3	—	—	48·3	—	5·04	—	—	—	5·24	—
1	8·5	8·3	—	—	91·8	—	5·02	—	—	—	5·66	—
4	8·2	8·4	—	—	—	—	5·01	—	—	—	—	—
6	8·1	8·3	—	—	—	—	5·02	5·03	—	—	—	—
	8·2	8·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	8·0	8·0	54·0	54·5	91·8	91·5	5·00	5·03	5·30	5·07	5·73	5·04
24	8·5	8·3	54·3	54·3	91·5	91·9	5·06	5·04	5·38	5·06	5·70	5·08
36	8·4	8·5	54·5	54·0	92·0	92·1	5·02	5·06	5·32	5·06	5·70	5·05
48	8·2	8·4	54·3	54·5	91·7	91·6	5·03	5·06	5·31	5·03	5·72	5·03

Weizenstärke.

Zeit in Stunden	Prozent lösliche Substanz						Säurezahl in cm³ $^1/_{100}$ norm. *NaOH*					
	180°		190°		200°		180°		190°		200°	
12	13·3	13·5	62·8	62·8	93·6	93·8	3·42	3·26	3·84	3·27	3·83	3·26
24	13·5	13·6	63·0	62·8	93·6	94·0	3·42	3·25	3·89	3·27	3·82	3·28
36	13·7	13·3	63·2	62·9	93·9	94·0	3·48	3·24	3·83	3·25	3·85	3·27
48	13·5	13·5	63·1	63·1	93·7	93·5	3·46	3·25	3·81	3·25	3·84	3·23

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Versuche wurden in den Jahren 1935 bis 1937 ausgeführt. Die langwierige Krankheit und der im Frühjahr 1938 erfolgte Tod meines verehrten Lehrers haben die Veröffentlichung verzögert.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung.

XXXII. Änderung der Malzresistenz und des Röntgenspektrums beim Altern der Brotkrume.

Von

M. Samec und J. R. Katz†.

Nach Versuchen von Z. Čanič.

(Aus den chemischen Instituten der Universitäten in Ljubljana (Laibach) und Amsterdam.)

(Eingegangen am 25. .2 39.)

Ähnlich wie in Solen läuft auch bei der Alterung aus dem ersten Grade der Verkleisterung die enzymatische Retrogradation der röntgenspektrographischen voraus.

Diese beiden Änderungen werden jedoch viel später merklich als jener kolloide Zustandswechsel, welcher die für den Genuß nachteiligen Alterungserscheinungen des Brotes ausmacht.

Ein Vergleich der enzymchemisch und röntgenspektrographisch verfolgbaren Alterung der Weizenbrotkrume hat gezeigt, daß diese beiden Vorgänge auch beim Altern aus dem ersten Grade der Verkleisterung nicht unbedingt symbat sind. Sie erfolgen beide viel langsamer als die für das Altwerden des Brotes unmittelbar maßgebenden kolloiden Zustandsänderungen.

Im ersten Grade der Verkleisterung findet man je nach Art des Fixierens mit Alkohol, außer dem gewöhnlichen *V*-Spektrum, auch ein amorphes *V*-Spektrum.

Wir haben zeigen können, daß — soweit es sich um Stärkesole handelt — die beim Altern zunehmende Resistenz gegen enzymatische Hydrolyse mit der Umbildung des Röntgenspektrums nicht causal verknüpft sein kann. Es gelingt, aus mehrere Wochen alten Solen, in welchen die Stärkesubstanz durch Malzextrakt kaum mehr zu 50% TMW. hydrolysiert wird, mit Alkohol Stärkeproben zu fällen,

welche durchwegs ein amorphes *V*-Spektrum haben[1]). Diese Feststellung macht eine Überprüfung der Verhältnisse beim Altern der Brotkrume notwendig, denn es könnte der Verlauf der Alterungsvorgänge durch den Quellungsgrad bestimmt sein, welchen die Stärke vor Beginn der Alterung erreicht hat.

In der Brotkrume befindet sich die Stärke bekanntlich im ersten Grade der Verkleisterung, in welchem die Stärkekörner nur mäßig gequollen sind und eine nur kleine Kernhöhle besitzen[1]). Es schien, als ob die Rückbildung der gegen Malz resistenten Stärkeform in diesem kolloiden Zustande nicht, oder nur äußerst langsam erfolgt, da E. Roux[2]) an 58 Stunden altem Weizenbrot eine solche Änderung nicht mit Sicherheit nachweisen konnte und zu dem Schlusse kam, daß sich die Stärke im Kleister anders benimmt als in der Brotkrume.

Im Gegensatz zu Roux beobachtete J. R. Katz[3]) mit käuflicher Malzdiastase Merck im 24 Stunden alten Weizenbrot eine deutliche Abnahme der durch Malz in Lösung gebrachten Substanz. Die prinzipiell verschiedenen Ergebnisse dieser beiden Experimentatoren sind wohl durch eine verschiedene Arbeitsweise bedingt. E. Roux hat die in Wasser suspendierte gealterte Brotkrume mit Wasser unter Druck auf 120° oder 150° C erhitzt und diese Mischung mit 10% des Volumens Malzextrakt bei 56° C verzuckert; es ist hierdurch wohl eventuell vorhandene retrogradierte Stärke wieder reaktiv geworden. J. R. Katz setzte die in Wasser suspendierte und gesiebte Brotkrume unmittelbar bei 29° C der Enzymwirkung aus.

Bei unseren hier beschriebenen Versuchen haben wir die Malzresistenz und das Röntgenspektrum an einer und derselben Probe geprüft. Wir ließen drei Muster Krume von Weizenbrot unter folgenden Bedingungen altern:

1. Frische Brotkrume mit dem Feuchtigkeitsgehalt 42·8% (100° C) wurde mit Wasser von Zimmertemperatur in der Reibschale durchgequetscht, durch ein Seidensieb getrieben und unter Toluol im Thermostaten bei 19° bis 20° C altern gelassen.

2. Ein Teil derselben Krume wurde bei 90° C bis zur ungefähren Gewichtskonstanz getrocknet und dann wie sub 1 behandelt.

---

[1]) M. Samec und J. R. Katz, Kolloid-Beih. **49** (1939) 455. [2]) E. Roux, C. R. Acad. Sci. Paris **138** (1903) 1356. [3]) J. R. Katz, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 321.

3. Eine weitere Partie wurde bei 90° C getrocknet, pulverisiert, nachgetrocknet und trocken in gut verschlossenen und paraffinierten Gefäßen bei 20° C altern gelassen. Je ein Gefäßinhalt diente für eine Untersuchung.

Für die Röntgenuntersuchung versetzten wir die Suspension allmählich unter gutem Rühren mit der 20fachen Alkoholmenge. Da sich bei diesen Versuchen die Stärke in Form von gequollenen Stärkekörnern vorfindet, kommt der Alkohol auch beim langsamen Zusetzen anfangs nur mit der Hülle der gequollenen Körner zusammen; im Inneren kann demnach auch nach Alkoholzusatz anfangs noch eine Gitterumbildung erfolgen. Es liegen also Arbeitsbedingungen vor, wie sie sonst von J. R. KATZ bei Kleistern eingehalten worden sind.

Den enzymatischen Abbau verfolgten wir durch die iodometrische Bestimmung reduzierender Atomgruppen nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL. Für jeden Versuch nahmen wir 50 cm³ Suspension mit 100 mg Substrat, 10 cm³ Citratpuffer $P_H = 5{\cdot}1$ und Extrakt aus selbstbereiteten Grünmalz mit 0·024 Amylaseeinheiten und ließen die Hydrolyse 5 Stunden bei 37° C ablaufen. Die Resultate enthält Tabelle 1.

Tabelle 1.

(Die Zahlen bedeuten den verzuckerbaren Anteil in Prozenten der theoretisch möglichen Maltosemenge, die Buchstaben das Röntgenspektrum.)

Alterungsbedingungen 20° C	Alter: Tage					
	0		7		14	
In Gegenwart von Wasser unter Toluol	71·3	*V*-amorph	68·4	*B*	66·1	*B*
Getrocknet und dann in Gegenwart von Wasser unter Toluol gealtert . .	66·4	*V*-amorph	63·7	*V*-amorph	62·0	*B*
Trocken gealtert	64·8	*V*-amorph	65·1	unklar vielleicht *B* + *V*	63·4	unklar vielleicht *B* + *V*

Man sieht, daß in der Brotkrume in Gegenwart von Wasser die Malzresistenz nur sehr langsam ansteigt, jedenfalls unvergleichlich langsamer als im Kleister. Austrocknen und nachheriges Wässern vermindert noch die Geschwindigkeit, die getrocknete Brotkrume

ist enzymatisch praktisch stabil. Das Röntgenspektrum[1]) zeigt bei der ohne Vorbehandlung unter Wasser gealterten Krume schon nach 7 Tagen eine eindeutige Gitterumbildung an, bei den vorgetrockneten und gewässerten Präparaten erst nach 14 Tagen; die getrockneten und bei Ausschluß der Feuchtigkeit gehaltenen Proben haben ein unklares Spektrum ohne sichere Gitterumbildung, jedenfalls spielt die bekannte Gitterzerstörung beim Trocknen hier eine Rolle.

Die Versuche zeigen eindeutig, daß die Weizenstärke auch aus dem ersten Grade der Verkleisterung sowohl enzymatisch als auch röntgenspektrographisch retrogradiert.

---

[1]) J. R. Katz fand bisher im ersten Grade der Verkleisterung ein (kristallines) *V*-Spektrum; wir beobachteten hier wie an Solen ein amorphes *V*-Spektrum. Die Ursache davon liegt in der Art, wie die Alkoholfällung durchgeführt wurde.

Über die Azotiergeschwindigkeit von Calciumcarbiden.

Von

H. H. Franck und Harry Endler[1]).

(Eingegangen am 22. 3. 39.)

1. Es wurde die Azotiergeschwindigkeit von reinen Schmelzcalciumcarbidpräparaten annähernd gleichen CaC_2-Gehaltes und gleicher Korngröße, aber verschiedener kristallographischer Struktur (I, II und III) bei konstantem Volumen bestimmt und festgestellt, daß sie keine Unterschiede zeigen.

2. Es wurde der Einfluß von eingeschmolzenem Schwefel (CaS) und eingeschmolzenem Stickstoff ($CaCN_2$) auf die Azotiergeschwindigkeit von Calciumcarbid untersucht, mit dem Ergebnis, daß Schwefel die Azotiergeschwindigkeit herabsetzt, Stickstoff aber steigert, und zwar beides in mit der Menge des Zusatzes steigendem Maße.

3. Auf Grund der neuen Befunde wurden die früheren Beobachtungen von H. H. Franck, M. A. Bredig und K. H. Kou neu gedeutet, und es wird der Reaktionsverlauf der Azotierung diskutiert.

4. Mit der gleichen Versuchsanordnung wurde der Einfluß von pulverförmig zugemischtem und eingeschmolzenem Calciumfluorid auf die Azotiergeschwindigkeit von Calciumcarbid untersucht, wobei sich ergab, daß Calciumfluorid eine weit größere Reaktionsbeschleunigung bewirkt als Calciumcyanamid, die aber von der Einbringungsweise und oberhalb 2% von der Menge des Calciumfluorides unabhängig ist. Der nach Art einer monomolekularen Reaktion verlaufende Bereich war in gleicher Weise zu beobachten.

5. Die unterschiedliche Wirkungsweise von Calciumfluorid einerseits und Calciumcyanamid und Calciumsulfid andererseits wird als heterogene bzw. homogene katalytische Reaktion in fester Phase betrachtet.

6. Es wurden für den nach Art einer monomolekularen Reaktion verlaufenden Bereich sowohl für die reinen, wie auch für die zuschlaghaltigen Systeme Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Temperaturen berechnet, wobei sich eine befriedigende Konstanz ergibt.

7. Es wurden aus den Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergien berechnet, wobei sich in guter Übereinstimmung bei Zugrundelegung der verschiedenen Temperaturen entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für reines Carbid (beliebiger Struktur I, II und III) der Wert von 54 kcal/Mol, für schwefelhaltiges Carbid ebenfalls 54 kcal/Mol, für stickstoffhaltiges Carbid der Wert von rund 40 kcal/Mol und für calciumfluoridhaltiges Carbid der Wert von 33 kcal/Mol ergibt.

8. Die neuen Feststellungen wurden im Zusammenhang mit der technischen Azotierung diskutiert.

---

[1]) D 83, Dissertation von H. Endler, T. H. Berlin.

A. Einleitung.

Im Anschluß an die Auffindung der drei Calciumcarbidmodifikationen I, II[1]) und III[2]) untersuchten H. H. Franck, M. A. Bredig und K. H. Kou[2]) das Azotierverhalten der drei verschiedenen Calciumcarbidmodifikationen und fanden, daß die Phase III am schnellsten azotiert, dann die Phase II folgt und die Phase I den Stickstoff am langsamsten aufnimmt. Hierbei stellten sie Calciumcarbid der Struktur III durch Reduktion von reinem Calciumoxyd mit reinem Kohlenstoff bei 1700° C im Hochvakuum her, während die Phase II durch Zuleiten von wenig Stickstoff auf dem Abkühlungswege bei 1250° C und die Phase I durch Zusatz von 5% Calciumsulfat zum Ausgangsgemisch von Calciumoxyd und Kohlenstoff bei sonst gleichen Bedingungen erhalten wurden. In einer noch nicht veröffentlichten Arbeit stellten H. H. Franck und M. A. Bredig[3]) kurze Zeit darauf fest, daß die drei Calciumcarbide auch ohne Zusätze von Stickstoff bzw. Schwefel durch rein physikalische Maßnahmen ineinander übergeführt werden können, und zwar wurde durch Reiben der aus reinen Ausgangsstoffen zunächst immer entstehenden Phase III bei Temperaturen oberhalb etwa 30° C stets die nunmehr schwefel- und calciummetallfreie Phase I und unterhalb 30° C die stickstofffreie Phase II erhalten. Ferner fanden H. H. Franck und M. A. Bredig, daß bei Erhitzen über 435° C eine neue Phase IV auftritt, gleichgültig von welchen der drei anderen Calciumcarbidmodifikationen man ausgeht und ob man zuschlaghaltiges oder zuschlagfreies Carbid erhitzte. Dieses letzte Ergebnis machte den früheren Befund über die unterschiedliche Azotiergeschwindigkeit der drei Calciumcarbidphasen I, II und III unverständlich, da die Azotierung erst weit oberhalb der Temperatur einsetzen kann, bei der die Umwandlung in die Phase IV eingetreten sein muß.

Aufgabe dieser Arbeit war es, aufzuklären, ob das verschiedene Azotierverhalten in der Tat der Verschiedenheit der Ausgangscarbidstruktur (bei tiefer Temperatur) zuzuschreiben ist und in welcher Weise diese dann das Azotierverhalten beeinflussen kann, oder ob die von H. H. Franck, M. A. Bredig und K. H. Kou zur Darstellung der Phase I und II angewandten Zusätze von Schwefel bzw. Stickstoff die Azotierung hemmen.

[1]) H. H. Franck, M. A. Bredig und G. Hoffmann, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937) 61. [2]) H. H. Franck, M. A. Bredig und K. H. Kou, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937) 75. [3]) Vortrag H. H. Franck auf dem 17. „Congrès de Chimie Industrielle" am 30. September 1937, als Manuskript gedruckt.

B. Azotierung von zuschlagfreiem Calciumcarbid.

1. Herstellung des für die Versuche verwendeten Carbides.

Das für die Versuche benutzte Calciumcarbid wurde ebenfalls durch Reduktion von reinem Kalk mit reiner Kohle dargestellt, aber im Gegensatz zu H. H. Franck, M. A. Bredig und K. H. Kou nicht im Hochvakuum, sondern im elektrischen Lichtbogenofen. Hierfür war neben dem Wunsch, sich technischen Bedingungen möglichst zu nähern, die Überlegung maßgebend, daß aus der Schmelze erstarrtes Calciumcarbid sich beim Pulvern leichter in die anderen Modifikationen verwandeln läßt als das bereits pulverförmig anfallende Calciumcarbid aus der Reduktion im Vakuum, und daß auf diesem Wege viel leichter größere Mengen eines gleichmäßigen Calciumcarbides zu erhalten waren.

Die Gleichmäßigkeit des für die Versuche verwendeten Calciumcarbides ist für den Vergleich des Azotierverhaltens grundlegende Voraussetzung. Es wurde daher die Gesamtmenge des erhaltenen Calciumcarbides, das bei Anwendung reiner Ausgangssubstanzen und Tiegel- bzw. Elektrodenmaterial aus reinstem, insbesondere stickstoff- und schwefelfreiem Graphit stets die Struktur III hatte, nach Zerstoßen im Eisenmörser auf eine Korngröße von 3 bis 5 mm unter Ausschluß der Einwirkung von Luft oder Wasserdampf durch Arbeiten in einem Manipulatorkasten geteilt, und einmal bei Zimmertemperatur, im anderen Fall bei Temperaturen zwischen 300° und 400° C in einer eisernen Kugelmühle gleich lange (3 Stunden) gemahlen. Aus den erhaltenen schon recht gleichmäßigen Calciumcarbidpulvern wurden durch ein 2200-Maschensieb (Maschenweite 0·18 mm) die feinen Anteile abgetrennt und für die Versuche verwendet; sie hatten die Strukturen I[1]) bzw. II. Carbidpulver der Struktur III wurde durch Erhitzen von gemahlenem und abgesiebtem Calciumcarbid II über 435° C im Vakuum und Wiederabkühlen dargestellt.

Von den so hergestellten Calciumcarbiden konnte angenommen werden, daß sie bis auf die verschiedene Kristallstruktur in großer Annäherung gleich waren, insbesondere hinsichtlich der Korngröße und des Gehaltes an Verunreinigungen ($<$0·1% *N*, nicht nachweisbare Spuren *S*). Der Carbidgehalt schwankte zwischen 85·8 und 89·6%.

---

[1]) Carbid I hatte einen Gehalt von etwa 20% Carbid II, dessen Entstehung dem unvermeidlichen geringen Stickstoffgehalt von 0·09% *N* zuzuschreiben ist.

2. Methodik und Vorversuche.

Die so erhaltenen Calciumcarbide der Struktur I, II und III wurden unter ganz gleichen Bedingungen bei konstantem Volumen azotiert, wobei der Fortgang der Reaktion an dem Druckabfall beobachtet werden konnte. Die Apparatur bestand aus einem elektrisch geheiztem Reaktionsrohr, das auf der einen Seite eine Zuleitung für den Stickstoff besaß und auf der anderen Seite mit einer Volmer-Pumpe verbunden war. Die Druckabnahme während des Versuches wurde mit einem Quecksilbermanometer zwischen Pumpe und Reaktionsrohr gemessen. Das Thermoelement lag unmittelbar auf der lose in ein Nickelschiffchen geschütteten Substanz. Das Rohr wurde unter ständigem Evakuieren mit der Quecksilberpumpe auf die Versuchstemperatur von 950° C erhitzt und nach Abstellen der Pumpe Stickstoff eingelassen, dem durch Überleiten über eine Kupferspirale die letzten Reste Sauerstoff entzogen worden waren, und der dann mit Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Als Anfangsdruck wurden 500 mm Quecksilber gewählt, und der Druckabfall 40 Minuten lang verfolgt. Danach wurde das Rohr kurz evakuiert, auf 1000° C erhitzt und bei dieser Temperatur wie oben mit Stickstoff bis 500 mm *Hg* gefüllt. Die gleiche Substanz wurde also für einen weiteren Versuch verwendet, und zwar wurde ebenfalls der Druckabfall während 40 Minuten beobachtet. Danach wurde abermals evakuiert und bei 1050° C ein dritter Versuch durchgeführt.

In einer Reihe von Vorversuchen wurden Azotiergeschwindigkeiten beobachtet, die zunächst fast wahllos zu streuen schienen. Es ergab sich dann aber, daß bei der Durchführung der Versuche die Bedeutung der wirksamen Oberfläche nicht ausreichend berücksichtigt worden war, die auf den tatsächlichen Fortgang der Reaktion von entscheidendem Einfluß ist.

Zunächst wurde geprüft, wie sich der aufgenommene Stickstoff in dem im Schiffchen eingebrachten Calciumcarbid verteilt, d. h. ob etwa die obere Schicht stärker azotiert wird als das am Boden oder an den Wandungen liegende Calciumcarbid. Es zeigte sich, daß dieses nicht der Fall ist: verschiedenen Schichten entnommene Proben anazotierten Calciumcarbides zeigten in Debye-Scherrer-Aufnahmen übereinstimmend nebeneinander die Linien der Calciumcarbidstrukturen II und III und des Calciumcyanamides. Daraus ist zu folgern, daß der Stickstoff zu allen Carbidkörnchen annähernd gleichmäßig

zutreten kann, ohne Rücksicht auf die Lage in dem vom Calciumcarbid erfüllten Raum.

Nach dieser Feststellung konnte die wirksame Oberfläche nur noch von der Feinheit des Calciumcarbidpulvers und von der Menge des angewandten Calciumcarbides abhängig sein.

Die Definiertheit der Feinheit des Calciumcarbidpulvers, das, wie erwähnt, zuerst nur durch Absieben mit einem 2200-Maschensieb gewonnen war, wurde gesteigert durch Absieben einer Siebfraktion zwischen 2200 und 3350 Maschen. Es zeigte sich aber, das diese Siebfraktion eine von dem durch das 3350-Maschensieb (Maschenweite 0·13 mm) gehenden feineren Anteil nur sehr wenig verschiedene Azotiergeschwindigkeit ergab. Dennoch wurde für die Versuche des nachstehenden Abschnittes nur die Siebfraktion 2200 bis 3350 Maschen (0·13 bis 0·18 mm) verwendet.

Die Menge des angewandten Calciumcarbides wirkt sich unter den beschriebenen Versuchsbedingungen naturgemäß sehr viel stärker aus und wurde daher stets konstant gehalten.

Schließlich ergaben die Vorversuche noch, daß an die Genauigkeit der Temperaturführung sehr große Forderungen gestellt werden müssen. Da während der Azotierung erhebliche Wärmemengen frei werden (70 kcal/Mol), ist es auch nach sorgfältiger Temperatureinstellung nicht leicht, die Temperatur zu halten. Die Möglichkeit des Ausgleiches durch Verminderung des Heizstromes ist recht begrenzt, da die Trägheit des ganzen Systems im Verhältnis zu dem kleinen Schiffchen mit Carbid groß ist und der Wärmeübergang vom Schiffchen auf das Reaktionsrohr auch nicht ungehindert ist. Nach einiger Übung konnte die gemessene Temperatur, d. h. also die Temperatur des auf dem Carbidpulver aufliegenden Thermoelementschutzrohres, so ausgeglichen werden, daß die Schwankungen nicht mehr als $\pm 5°$ C betrugen und die Druckablesungen entsprechend eine nur geringe Streuung aufwiesen. Die Temperaturmessung wurde mit einem Thermoelement, dessen zweite Lötstelle in ein Eisbad tauchte, vorgenommen. Das Thermoelement wurde mit den Schmelzpunkten von Antimon 630° C und Gold 1064° C geeicht.

3. Versuchsergebnisse.

In der beschriebenen Weise wurden Calciumcarbidpulver der Strukturen I, II und III azotiert, deren charakterisierende Daten in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1. Benutzte Calciumcarbid-Präparate.

Versuch Nr.	Struktur	Carbid Nr.	% CaC_2	% N	Röntgen-Nr.
100	80% I, 20% II	97 b	89·6	0·088	6247
94	II	91 b	89·2	0·088	6234
98	III	93 b	85·8	0·088	6242

Für jede Modifikation wurde bei drei Temperaturen (950°, 1000°, 1050° C) der Druckabfall wiederholt zahlenmäßig festgelegt. Die Übereinstimmung der unter gleichen Bedingungen erhaltenen Versuchsergebnisse war innerhalb der oben angegebenen Genauigkeitsgrenze ausnahmslos gegeben. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabellen zusammengefaßt, und zwar ist aus der Vielzahl der Versuche für jede Carbidart und jede Temperatur je ein Versuch ausgewählt, der den allgemeinen Verlauf am besten wiedergibt.

Tabelle 2. Stickstoffdrucke in Millimeter Quecksilber während der Azotierung von Calciumcarbid I, II und III. Zeit in Minuten.

	Temperatur: 950° C			Temperatur: 1000° C			Temperatur: 1050° C		
Carbid	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Versuch	100	94	98	100	94	98	100	94	98
0′	501	501	500	504	501	503	492	497	503
2′	477	481	477	459	464	461	415	415	416
4′	460	464	460	420	433	428	358	355	354
6′	443	448	444	386	406	399	307	306	306
8′	429	434	431	358	379	374	260	263	263
10′	417	421	420	332	355	350	220	224	225
12′	403	409	407	311	332	328	188	192	193
14′	392	397	395	291	309	307	166	167	167
16′	383	386	384	274	289	286	144	146	144
18′	373	376	372	259	272	267	127	128	127
20′	361	368	362	244	257	249	112	113	111
25′	337	343	338	210	216	211	82	85	82
30′	315	321	316	184	183	178	64	66	63
35′	293	300	296	161	155	147			
40′	276	282	277						

Die festgestellten Azotiergeschwindigkeiten (Tabelle 2) beweisen, daß reines Calciumcarbid bei gleichen Bedingungen immer mit der gleichen Geschwindigkeit reagiert, gleichgültig, ob es zu Beginn die Struktur I, II oder III hatte. Der Übergang in die Struktur IV (beim Aufheizen) gleicht also offenbar alle bei tieferen Temperaturen als 435° C bestehenden Unterschiede aus, d. h. das oberhalb 435° C entstehende Calciumcarbid IV hat genau gleiche Eigenschaften,

unabhängig davon, ob es aus der reinen Struktur I, II oder III entstanden ist, wenn diese Tieftemperaturformen vorher gleichen Ursprunges waren und gleiche Korngröße hatten.

Die von H. H. FRANCK, M. A. BREDIG und G. HOFFMANN (loc. cit.) und H. H. FRANCK, M. A. BREDIG und K. H. KOU (loc. cit.) beobachteten unterschiedlichen Azotiergeschwindigkeiten der Calciumcarbide der Struktur I, II und III müssen also anderen Faktoren als der Struktur zugeordnet werden. Es war erwähnt worden, daß die genannten Autoren zur Darstellung der Calciumcarbide der verschiedenen Strukturen nach dem damaligen Stand der Kenntnis Zuschläge von Schwefel oder Calciummetall bzw. von Stickstoff machen mußten, daß also ihre Calciumcarbidpräparate von der Struktur I stets Schwefel oder Calciummetall, die von der Struktur II stets Stickstoff enthielten, also keine reinen Calciumcarbide waren, wie die hier benutzten.

Es ergab sich demnach die Frage, ob die unterschiedlichen Azotiergeschwindigkeiten, die dort festgestellt worden waren, diesen Zuschlägen zuzuordnen waren.

C. Azotierung von Calciumcarbid mit Zuschlägen.

1. Einfluß von Stickstoff und Schwefel auf die Azotiergeschwindigkeit von Schmelzcarbiden.

Für die Untersuchung des Azotierverhaltens von stickstoff- bzw. schwefelhaltigen Calciumcarbiden wurden mehrere Präparate mit verschiedenen Gehalten dieser Zuschläge dargestellt, und zwar einerseits aus dem in oben beschriebener Weise hergestellten reinen Schmelzcarbid, andererseits aus einem technischen Calciumcarbid (vgl. Versuch 105 der Tabelle 3). Die Zusätze wurden eingebracht durch Umschmelzen der Ausgangscarbide im elektrischen Lichtbogenofen mit entsprechenden Mengen von Calciumsulfat (mit etwas Zuckerkohle) bzw. von Calciumcyanamid[1]). Die Zerkleinerung und das Mahlen des Calciumcarbides und die Herstellung einer bestimmten Siebfraktion erfolgten in genau gleicher Weise wie es oben bei der Herstellung der reinen Calciumcarbidpräparate beschrieben ist. Die

---

[1]) Das reine Calciumcarbid wurde mit aus Calciumoxyd und Blausäure nach H. H. FRANCK und H. HEIMANN (Z. angew. Ch. **44** (1931) 372) dargestelltem weißen Kalkstickstoff, das technische Calciumcarbid mit schwarzem Kalkstickstoff umgeschmolzen. Das reine Calciumcarbid war also auch nach dem Umschmelzen schwefelfrei.

Anwendung einer Temperatur beim Mahlen erübrigt sich naturgemäß, da schwefelhaltiges Calciumcarbid auch nach Mahlen bei gewöhnlicher Temperatur die Struktur I hat. Die charakterisierenden Daten der verwendeten Calciumcarbidpräparate sind in der nachstehenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. **Benutzte Präparate von stickstoff- und schwefelhaltigem Calciumcarbid.**

Versuch Nr.	Carbid Nr.	Dargestellt aus	% CaC_2	% N	% S	Struktur	Röntgen-Nr.
124	121 b	reinem Carbid	85·0	0·13	5·3	I	6289
105	103 b	techn. Carbid	85·8	0·12	0·8	I	6249
98	93 b	reinem Carbid	85·8	0·09	—	III	6242
120	119 b	reinem Carbid	81·2	1·80	—	II	6295
111	108 b	techn. Carbid	75·2	2·32	0·8	II	6270

Die Carbide wurden in genau derselben Weise wie oben bei 950°, 1000° und 1050° C azotiert. Die Ergebnisse wiederholter Versuche zeigten wiederum die gleiche befriedigende Übereinstimmung. In nachstehender Tabelle der Stickstoffdrucke wurden der besseren Übersichtlichkeit halber wieder nur je eine Versuchsreihe für jede Calciumcarbidart und jede Temperatur eingetragen.

Tabelle 4. **Stickstoffdrucke in Millimeter Quecksilber während der Azotierung von technischem, stickstoff- und schwefelhaltigem Calciumcarbid.** Zeit in Minuten.

	Temperatur: 950 C				Temperatur: 1000° C				Temperatur: 1050° C			
Zusatz	5·3% S	techn.	1·8% N	2·3% N	5·3% S	techn.	1·8% N	2·3% N	5·3% S	techn.	1·8% N	2·3% N
Versuch	124	105	120	111	124	105	120	111	124	105	120	111
0′	495	509	497	501	500	509	502	496	500	501	502	506
2′	480	488	473	473	471	470	452	440	442	425	416	410
4′	466	471	451	449	446	441	413	395	403	370	355	346
6′	456	457	430	425	423	415	381	355	366	329	302	294
8′	447	445	411	403	402	390	351	322	331	290	257	248
10′	438	434	393	383	381	368	324	292	299	255	218	210
12′	429	425	375	365	364	347	298	266	269	224	186	177
14′	421	416	360	348	348	327	275	242	241	198	158	150
16′	413	406	347	331	332	308	253	220	217	176	137	132
18′	406	397	334	317	319	291	233	200	198	158	118	115
20′	399	388	322	303	305	273	214	182	180	141	102	99
25′	381	369	294	272	273	233	182	142	144	107	75	69
30′	367	354	271	244	247	203	148	111	114	81	52	46
35′	353	341	248	219	219	175	122	86				
40′	340	326	228	195								

Vergleicht man zunächst die Stickstoffdrucke bei der Azotierung der schwefelhaltigen Calciumcarbide (Tabelle 4) mit denen des reinen Calciumcarbides, so ergibt sich eindeutig, daß schwefelhaltiges Calciumcarbid erheblich langsamer als reines Calciumcarbid mit Stickstoff reagiert, und zwar um so langsamer, je mehr Schwefel das Calciumcarbid enthält. Dieser Befund steht in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen von H. H. Franck, M. A. Bredig und K. H. Kou, die für das bei ihnen schwefelhaltige Calciumcarbid I ebenfalls eine geringere Azotiergeschwindigkeit feststellten als für das reine Calciumcarbid III und das bei ihnen stickstoffhaltige Calcium carbid II. Daraus kann gefolgert werden, daß die Azotiergeschwindigkeit durch die Anwesenheit von Schwefel allgemein herabgesetzt wird, und zwar um so mehr, je höher der Schwefelgehalt des Calciumcarbides ist.

Die stickstoffhaltigen Calciumcarbide zeigten in diesen Versuchen hier eine größere Azotiergeschwindigkeit als reines Calciumcarbid (vgl. Tabelle 2 mit 4). In diesem Punkt haben H. H. Franck, M. A. Bredig und K. H. Kou das Gegenteil festgestellt: ihr stickstoffhaltiges Calciumcarbid II wurde langsamer azotiert als das reine Calciumcarbid III. Dieser Widerspruch kann nur durch die Annahme gedeutet werden, daß die Ursache für den abweichenden früheren Befund in der Darstellungsweise der dort benutzten Calciumcarbidpräparate liegt. Das dort verwendete reine Calciumcarbid III, das, wie erwähnt, durch Reduktion von Calciumoxyd mit Kohle im Hochvakuum gewonnen wurde, war sehr fein und besonders reaktionsfähig. Bei seiner Umwandlung in Carbid II durch Einlassen von Stickstoff bei 1250° C kann, da der Erstarrungspunkt von Calciumcarbid—Calciumcyanamid bei 1146° C liegt[1]), durch oberflächliche Schmelzerscheinungen die Reaktionsfähigkeit in stärkerem Maße herabgesetzt worden sein als die Azotiergeschwindigkeit durch den Stickstoffgehalt beschleunigt worden ist. Für die oben berichteten Versuche war Schmelzcarbid verwendet worden, in dem der Stickstoffzusatz nicht durch Anazotieren des fertigen Carbidpulvers, sondern durch Einschmelzen vor der Zerkleinerung erfolgt war. Da an dem Ergebnis der hier berichteten Versuche, die mit Rücksicht auf die frühere Arbeit mit besonderer Sorgfalt und in großer Zahl ausgeführt wurden, und auch an dem Ergebnis der früheren Versuche nicht zu zweifeln

[1]) H. H. Franck und H. Heimann, Z. Elektrochem. **33** (1927) 474 und H. H. Franck und G. Petersen, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938) 26.

ist, muß außer der Folgerung, daß eingeschmolzenes Calciumcyanamid, also ins Calciumcarbidgitter eingebauter Stickstoff, die Azotiergeschwindigkeit vergrößert, weiter geschlossen werden, daß der durch Anazotierung von Vakuumcarbid ins Gitter eingebrachte Stickstoff etwa durch Schmelzvorgänge das Calciumcarbid physikalisch verändert und es an Reaktionsfähigkeit erheblich einbüßen läßt, so daß dadurch die an sich reaktionsbeschleunigende Wirkung des Stickstoffes überdeckt wird.

2. Einfluß von Calciumfluorid auf die Azotiergeschwindigkeit von Schmelzcalciumcarbiden.

Nachdem so der Einfluß der wichtigsten beim technischen Azotiervorgang stets anwesenden Beimengungen — Calciumcyanamid und Calciumsulfid — auf die Azotiergeschwindigkeit des Calciumcarbides geklärt war, lag es nahe, die Wirkung des in der Technik zur Beschleunigung zugesetzten Calciumfluoridzuschlages in gleicher Weise zu untersuchen. Zur Herstellung der Calciumcarbidpräparate mit Calciumfluoridzusatz wurden in einem Fall verschiedene Mengen von Calciumfluorid in reines schwefelfreies Calciumcarbid im Lichtbogen eingeschmolzen, im anderen Fall wurde das Calciumfluorid dem reinen gemahlenen Carbid nachträglich lose zugemischt. Die Zerkleinerung und das Mahlen des Calciumcarbides sowie die Herstellung einer bestimmten Siebfraktion wurde in der bisher üblichen Weise vorgenommen, wie es bereits beim reinen Carbid beschrieben ist. Das Mahlen wurde bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. Die analytischen und röntgenographischen Daten der verwendeten Calciumcarbidpräparate mit Calciumfluoridzusatz sind aus Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5. Benutzte Präparate von Calciumcarbid mit Zusatz von Calciumfluorid.

Versuch Nr.	Carbid Nr.	Dargestellt durch	% CaC_2	% N	% CaF_2	Struktur	Röntgen-Nr.
164	158 b	Einschm. von CaF_2 in CaC_2	84·2	0·138	2·5	II + III	6592
165	159 b	Einschm. von CaF_2 in CaC_2	78	0·145	5·0	II + III	6593
166	156 b	Zusatz von CaF_2 zu CaC_2	84·4	0·061	2·0	II (III)	6552

Nach einigen Vorversuchen stellte sich heraus, daß Calciumfluorid die Azotiergeschwindigkeit in außerordentlich starkem Maße erhöht, so daß bei 1050° C der Stickstoff schon in so kurzer Zeit vom Calciumcarbid aufgenommen wird, daß die Kurven von 1050° C keine Vergleichsmöglichkeit mehr mit anderen Versuchen bei derselben Temperatur boten. Es wurde daher bei tieferen Temperaturen, nämlich bei 900°, 950° und 1000° C in derselben Weise wie oben azotiert. Die Ergebnisse der Wiederholungsversuche zeigten wieder gute Übereinstimmung, und es wurde für die folgenden Tabellen der Stickstoffdrucke in gleicher Weise wie oben nur je ein Versuch als Beispiel für jedes Calciumcarbidpräparat und jede Temperatur ausgewählt und beschrieben.

Tabelle 6. **Stickstoffdrucke in Millimeter Quecksilber während der Azotierung von calciumfluoridhaltigem Calciumcarbid. Zeit in Minuten.**

	Temperatur: 900° C			Temperatur: 950° C			Temperatur: 1000° C		
Zusatz	2·5% CaF_2	5% CaF_2	2% CaF_2	2·5% CaF_2	5% CaF_2	2% CaF_2	2·5% CaF_2	5% CaF_2	2% CaF_2
Versuch	164	165	166	164	165	166	164	165	166
0′	500	492	500	499	501	500	501	500	500
2′	475	469	473	457	464	448	401	400	412
4′	451	446	447	416	429	407	341	331	337
6′	429	424	421	380	392	371	294	281	274
8′	406	401	398	349	360	340	251	240	232
10′	386	380	378	320	332	311	213	202	198
12′	366	358	358	292	302	283	181	170	168
14′	348	338	341	265	274	257	152	145	143
16′	330	319	324	240	249	232	129	123	122
18′	315	303	310	217	227	210	110	104	103
20′	299	290	297	198	208	191	93	89	88
25′	263	259	264	157	167	150	60	59	59
30′	232	232	231	125	136	119	39	37	38
35′	205	203	201	102	110	95			
40′	184	182	178	82	81	78			

Vergleicht man nun den Azotierverlauf der Carbide mit Calciumfluoridzusatz (Tabelle 6) mit dem von reinem Carbid und stickstoffhaltigem Carbid erhaltenen Azotierverlauf, so ergibt sich, daß das Calciumfluorid die Azotiergeschwindigkeit von Calciumcarbid in sehr großem Maße steigert und darin noch die Wirkung von Calciumcyanamid weit übertrifft. Die Druckabnahme in der Zeiteinheit bei der Azotierung von calciumfluoridhaltigem Carbid bei 1000° C ist vergleichsweise sogar größer als die von cyanamidhaltigem Carbid bei 1050° C. Weiter stellt sich bei dem Vergleich der Stickstoffdrucke

während der Azotierung der verschiedenen calciumfluoridhaltigen Carbide untereinander heraus, daß im Gegensatz zur Geschwindigkeitssteigerung durch Calciumcyanamidzusatz und zur Geschwindigkeitshemmung durch Calciumsulfidzusatz durch Calciumfluorid die Azotiergeschwindigkeit von Calciumcarbid um einen bestimmten Wert erhöht wird, ganz gleich, wieviel Calciumfluorid zugesetzt wurde, und ob es zugemischt oder eingeschmolzen wurde. Die Geschwindigkeitssteigerung ist also von der Menge des Calciumfluoridzusatzes und von der Einbringungsweise unabhängig. Diese bemerkenswerte Tatsache wird später noch im Zusammenhang diskutiert werden.

D. Diskussion über die Kinetik der Calciumcarbidazotierung [1]).

Obwohl zum Vergleich der relativen Azotiergeschwindigkeiten der verschiedenen Calciumcarbide die Drucke als Vergleichsbasis genügt hätten, bot doch die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten, nachdem sich herausgestellt hatte, daß über verhältnismäßig weit begrenzte Intervalle übereinstimmende Werte erhalten wurden, ein bequemes Mittel, um an Hand von zahlenmäßigen Werten den Reaktionsverlauf charakterisieren zu können. Zur vollständigeren Auswertung werden sich daran noch einige Betrachtungen über den möglichen Mechanismus der Azotierreaktion schließen.

Aus früheren Untersuchungen von G. Bredig, W. Fraenkel, E. Wilke [2]), von H. H. Franck, F. Hochwald, G. Hoffmann [3]) und T. Aono [4]) ist bekannt, daß nach der in vorliegender Arbeit nicht weiter beachteten „Induktionsperiode" die Azotierung in ein Stadium tritt, in dem sie dem Gesetz für monomolekulare Reaktionen gehorcht. Dieses Gesetz ließ sich auf die hier erhaltenen Azotierungen anwenden und bestätigte die früheren Befunde. Die aus der Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)$$

(in der a die anfänglich vorhandene Stickstoffmenge und x den in der Zeit t aufgenommenen Stickstoff bedeutet) berechneten Werte für k ergaben für das mittlere Stück jedes Azotierversuches gute

[1]) Für wertvolle Anregungen bei der Diskussion der Versuchsergebnisse bin ich Herrn Dr. C. Freitag von der Bayer. Stickstoff-Werke A. G. zu Dank verpflichtet. [2]) G. Bredig, W. Fraenkel und E. Wilke, Z. Elektrochem. 36 (1907) 605. [3]) H. H. Franck, F. Hochwald und G. Hoffmann, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband (1931). [4]) T. Aono, Bull. chem. Soc. Japan 7 (1932) 143, 247, 274, 287.

Übereinstimmung, so daß in diesem Bereich das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion erster Ordnung befriedigend erfüllt ist.

In den erwähnten Versuchen von Bredig, Fraenkel und Wilke war der Carbidüberschuß gegenüber dem Stickstoff so groß, daß die Carbidkonzentration während der Reaktion als konstant angesehen werden konnte. Umgekehrt azotierten Franck, Hochwald und Hoffmann bei konstantem Stickstoffdruck. In beiden Fällen ergab sich ein monomolekularer Reaktionsablauf. Man muß daraus schließen, daß die Reaktion bei kommensurablen Mengen von Carbid und Stickstoff bimolekular verläuft. In unseren Versuchen war wie bei Bredig, Fraenkel und Wilke ebenfalls die Carbidkonzentration groß im Verhältnis zum zur Verfügung stehenden Stickstoff, aber es wurde bis zu höheren Azotiergraden azotiert. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten mit Berücksichtigung der geringen Abnahme der Carbidkonzentration während jedes Azotierversuches ergab für das mittlere Stück der einzelnen Azotierversuche gut übereinstimmende Reaktionskonstanten. Da sich aber der Temperaturkoeffizient der Reaktionskonstanten und die daraus berechneten Aktivierungswärmen gegenüber der monomolekularen Berechnung nicht wesentlich ändern, wurde die geringe Abnahme des Carbides während der Azotierung vernachlässigt.

Man erhält in dem hier untersuchten Gebiet bis zu einem Azotiergrad von etwa 35% eine Geschwindigkeitskonstante, deren Bedeutung diskutiert werden soll, da der Reaktionsablauf im einzelnen nicht bekannt ist.

Bei der kinetischen Untersuchung heterogener Reaktionen erhebt sich stets die Frage, ob die Reaktionsteilnehmer aus verschiedenen Phasen mit genügender Schnelligkeit in die eigentliche Reaktionszone gelangen können. Der Gesamtverlauf der Reaktion wird bekanntlich durch diejenige Erscheinung bestimmt, die am langsamsten verläuft, und je nachdem, ob die Transportgeschwindigkeit oder die Reaktionsgeschwindigkeit größer ist, verläuft die Reaktion nach ganz verschiedenen Gesetzen. Für die Calciumcarbidazotierung sind in der Hauptsache drei Möglichkeiten des Reaktionsablaufes zu beachten.

Einmal könnte man annehmen, in der Reaktionskonstante ein Maß für den reinen Reaktionsverlauf gefunden zu haben. Nun kann aber, nachdem die oberste Molekülschicht des Calciumcarbides mit Stickstoff reagiert hat, die chemische Reaktion gehemmt sein, da sich von diesem Augenblick an die Reaktionszone in das Innere des

Calciumcarbides verschiebt und außen Calciumcyanamidschichten darüber liegen, die den freien Zutritt des Stickstoffes zum Carbid behindern könnten. Die oberste Molekülschicht des Calciumcarbides wird in sehr kurzer Zeit ihre Reaktion mit dem Stickstoff beendet haben. Da aber die Reaktionskonstante sich für ein verhältnismäßig ausgedehntes Intervall berechnen läßt, dem eine Calciumcyanamidschicht von nicht zu vernachlässigender Dicke entspricht, kann man die Annahme, mit der Konstante einen Ausdruck für die einfache unbeeinflußte Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Calciumcarbid und Stickstoff erfaßt zu haben nur dann machen, wenn man unterstellt, daß die Calciumcyanamidschicht (auch bei erheblicher Dicke) den freien Zutritt des Stickstoffes zum Carbid nicht behindert.

Die zweite Möglichkeit für eine Deutung der Konstante wäre die, daß man nach Reaktion der obersten Calciumcarbidschicht die Bildung einer sehr dünnen Reaktionszone annimmt, also im Grenzfall von einer Molekülschicht, in der die Reaktion stattfindet. Diese Reaktionsschicht wird während der Azotierung immer weiter ins Calciumcarbidinnere verlegt und der Stickstoff muß durch die darüberliegenden Calciumcyanamidschichten hindurchtreten. Wenn bei diesem Ablauf eine Konstante erhalten werden soll, müßte man allerdings die Annahme machen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des Stickstoffes durch die bereits gebildete Calciumcyanamidschicht so groß ist, daß sie die Reaktionsgeschwindigkeit übertrifft und so den Reaktionsverlauf nicht hemmen kann. Eine so große Diffusionsgeschwindigkeit durch einen kompakten festen Körper ist an sich zwar möglich, aber sehr wenig wahrscheinlich. Bei einer langsamen Eindringungsgeschwindigkeit des Stickstoffes dagegen könnte keine Konstante erhalten werden, da die Reaktion, die ja jetzt nur nach Maßgabe des in der Reaktionszone vorhandenen Stickstoffes vor sich geht, von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig wäre. Die Azotierung müßte dann den Diffusionsgesetzen gehorchen: die Reaktionsgeschwindigkeit wäre außer von der Konzentration der reagierenden Stoffe auch von der wirksamen Oberfläche des Calciumcarbides und der Dicke der Calciumcyanamidschicht abhängig, und an die Stelle der Konstante k müßte ein Ausdruck treten, in dem die eben genannten Faktoren enthalten sind. Da sich Schichtdicke und wirksame Oberfläche während der Reaktion ändern, ließe sich eine Konstanz der berechneten Werte, wie sie tatsächlich erhalten wurde, mit einer Diffusion des Stickstoffes durch kompakte feste Schichten nicht erklären. In dem von H. H. Franck,

F. Hochwald und G. Hoffmann[1]) beschriebenen Gebiete des überwiegenden Einflusses der Diffusionsgeschwindigkeit, das nach dem des monomolekularen Ablaufes einsetzt, tritt eine Abhängigkeit von der Diffusion ein. Für das Konstantbleiben von k in dem von uns untersuchten Gebiet muß aber eine andere Erklärung gesucht werden.

Zu einer dritten Vorstellung über die Kinetik der Azotierung würde man bei Zugrundelegung der neueren Anschauungen über die Reaktionen im festen Zustand gelangen, wie sie von Tammann, Hedvall und anderen[2]) entwickelt wurden. Es ist bekannt, daß schon um 400° bis 600° C der Platzwechsel bei vielen Festkörperreaktionen, wie sie z. B. von Hedvall an verschiedenen Metalloxyden und Salzen der Sauerstoffsäuren untersucht worden sind, mit merklicher Geschwindigkeit einsetzt und daß die innere Beweglichkeit bei 1000° C sehr groß ist. Der mit jeder Wärmezufuhr zunehmende Schwingungsgrad der Gitterionen wird mit steigender Temperatur immer größer, bis schließlich im Schmelzpunkt das Kristallgitter zusammenbricht. Die Azotierung unterscheidet sich zwar von den eigentlichen Reaktionen in fester Phase insofern, als das Calciumcyanamid dauernd mit einer Stickstoffatmosphäre in Berührung steht. Diese Tatsache ändert aber nichts an der Betrachtung, daß zwischen dem Calciumcyanamid und dem Calciumcarbid nach Beginn der Azotierung ein lebhafter Ionentausch stattfinden wird, da das System versuchen wird, das bestehende Konzentrationsgefälle auszugleichen. Diejenigen Gitterionen, die über eine genügende Energie oberhalb der mittleren Energie verfügen, werden also ihren Platz wechseln. Dabei wird die gesamte Platzwechselgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der in der natürlich nur für den Idealfall gedachten Berührungsfläche zwischen Calciumcyanamid und Calciumcarbid ausgetauschten Ionen abhängen, da diese Calciumcarbidmoleküle die Cyanamidionen nur aus einer Richtung empfangen können, während die in der Calciumcyanamidschicht durch Wechsel entstandenen Calciumcarbidmoleküle mit allen Richtungen einen Tausch eingehen können. An der mit dem Stickstoff in Berührung stehenden Oberfläche wird das freiliegende Calciumcarbid von den dauernd auftreffenden Stickstoffmolekülen voraussichtlich außerordentlich rasch azotiert werden, da der Stickstoffdruck stets erheblich über dem Gleichgewichtsdruck lag.

[1]) H. H. Franck, F. Hochwald und G. Hoffmann, loc. cit. [2]) Siehe J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. S. 155 und 67.

In der Tat konnte beim Erhitzen von oberflächlich anazotiertem Calciumcarbid unter Ausschluß von Stickstoff auf 1000° C ein merkbarer Ionentausch zwischen Calciumcarbid und Calciumcyanamid beobachtet werden. Das Calciumcarbid zeigte im Röntgendiagramm zunächst die Linien der Modifikationen III und II neben Calciumcyanamid, während nach dem Erhitzen das Calciumcarbid III fast völlig zugunsten von II verschwunden war, dessen Entstehung beim Erkalten nur durch eingewanderten Stickstoff erklärt werden kann. Auch beim Erhitzen von gepreßtem, vorher pulvrigem und mit Calciumcyanamid versetztem Calciumcarbid III konnte dieser Vorgang deutlich beobachtet werden, wenn er auch wegen der schlechteren Berührung schwächer war. Die bei früheren Aufnahmen erwähnte Schicht stickstoffhaltigen Calciumcarbides II in jedem anazotiertem Calciumcarbidkorn ist auf eine Ionenwanderung während des Anazotierens und auf dem Abkühlungswege zurückzuführen.

Der Platzwechsel kann aber nach den Ergebnissen unserer Versuche nicht der maßgebliche (also langsamste) Vorgang für den kinetischen Ablauf der Carbidazotierung sein, da eine solche Vorstellung unvereinbar wäre erstens mit der beobachteten Reaktionsverlangsamung bei Auftreten von Überschmelzungen und zweitens mit der sich aus unseren Versuchen ergebenden Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck.

Von den betrachteten drei Möglichkeiten scheiden also der Platzwechsel und die Diffusion von Stickstoff durch zusammenhängende kompakte Cyanamidschichten im untersuchten Azotierbereich als geschwindigkeitsbestimmende Vorgänge für den Gesamtablauf aus. Es bleibt daher nach den bisherigen Ergebnissen nur übrig, den monomolekularen Verlauf der Reaktion zwischen gasförmigem Stickstoff und Calciumcarbid zuzuordnen, wobei die entstehenden Cyanamidschichten als, z. B. infolge von Poren oder Rissen, gasdurchlässige Krusten anzunehmen sind.

Die Geschwindigkeitskonstanten steigen bei Temperaturerhöhung um 10° C um etwa 15 bis 18%, liegen also in der Größenordnung der Geschwindigkeitssteigerung bei chemischen Reaktionen.

Über den Einfluß von Zusätzen kann folgendes ausgesagt werden. Zunächst stellte sich heraus, daß die Zusätze nicht die Reaktionsordnung sondern nur die Reaktionsgeschwindigkeit ändern, das bedeutet, daß sie die Aktivierungsenergie beeinflussen. Für reines Calciumcarbid wurde eine Aktivierungsenergie von 54 kcal/Mol

gefunden[1]), während für das stickstoffhaltige Calciumcarbid nur 40 kcal/Mol berechnet wurden. Der vorherige Einbau von Stickstoff ins Calciumcarbidgitter hat also eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie und damit eine Erhöhung der mittleren Energie des Calciumcarbides zur Folge. Dieses Ergebnis erläutert die Anschauungen von einer Keimwirkung des Calciumcyanamides auf das Eintreten der Azotierung, wie sie schon von H. H. Franck, F. Hochwald und G. Hoffmann[2]) angedeutet wurden.

Auch die empirisch gefundene günstige Wirkung von Calciumcyanamidzusätzen bei der technischen Azotierung findet nunmehr eine Deutung. Durch die Herabsetzung der Aktivierungsenergie wird die zur Einleitung der Reaktion erforderliche Wärmemenge für die Vorwärmung oder Initialzündung herabgesetzt, und besonders im Falle der Initialzündung eine raschere Ausbreitung der Reaktion bewirkt. Nach unseren Beobachtungen ist bei lose vermischten Pulvern von Calciumcarbid und Calciumcyanamid diese Wirkung wegen der nur geringen Berührung verhältnismäßig klein. Sie tritt viel stärker in Erscheinung, wenn man das Calciumcyanamid in das Calciumcarbid einschmilzt. Vermutlich würden in diesem Fall auch im technischen Betrieb, soweit es sich um die Reaktionsbeschleunigung handelt, viel geringere Mengen Calciumcyanamid erforderlich sein als man sie jetzt verwendet.

Der Zusatz von Calciumfluorid zum Calciumcarbid hatte eine noch größere Steigerung der Azotiergeschwindigkeit als Calciumcyanamid zur Folge. Die Aktivierungsenergie ergab sich zu nur noch 32 bis 34 kcal/Mol. Zwischen der Wirkungsweise von Calciumfluoridzusätzen und von Calciumcyanamidzusätzen besteht aber ein grundlegender Unterschied. Während beim Calciumcyanamid die Größe der Geschwindigkeitssteigerung von der Menge des eingeschmolzenen Calciumcyanamidzusatzes abhängt, tritt bei Calciumfluoridzusätzen eine bestimmte, von der Menge des Zusatzes und auch von der Art der Zugabe (Einschmelzen oder einfaches Zumischen) oberhalb 2% völlig unabhängige Erhöhung der Azotiergeschwindigkeit ein.

Bei Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Katalysatoren ist bei der homogenen Katalyse die Geschwindigkeitssteigerung der Reaktion unmittelbar von der Menge des zugesetzten Katalysators abhängig, während bei der heterogenen Katalyse die Geschwindigkeitssteigerung von der Menge des Katalysators grundsätzlich nicht

[1]) Für calciumsulfidhaltiges Carbid wurden ebenfalls 54 kcal/Mol berechnet.

[2]) H. H. Franck, F. Hochwald und G. Hoffmann, loc. cit.

abhängig ist. Die Wirkungsweise des Calciumcyanamides entspricht einer homogenen Katalyse, bei der vielleicht das Calciumcyanamid der Überträger in einer homogenen Festkörperreaktion von Calciumcarbid mit Calciumcyanamid ist. Das Calciumfluorid dagegen verhält sich wie ein heterogener Katalysator, also wie eine zusätzliche heterogene Phase im Calciumcarbid und Calciumcyanamid.

Die Wirkung von Calciumsulfidzuschlägen auf die Azotierung des Calciumcarbides entspricht der von Calciumcyanamidzusätzen mit dem einen Unterschied, daß jene die Geschwindigkeit steigern, diese dagegen herabsetzen. Es liegt aber die gleiche Abhängigkeit der Wirkung von der Menge des Zusatzes vor, und man kann daher die Wirkung des Calciumsulfides entsprechend wie eine — negative — homogene Katalyse in fester Phase betrachten.

Die dargelegte Auffassung stützt sich außer auf die Abhängigkeit von der Menge des Zusatzes auf die Tatsache, daß Calciumcyanamidzusätze die beschriebene Beschleunigung nur dann in vollem Umfange zeigen, wenn sie durch Einbringen in geschmolzenes Carbid sehr gleichmäßig in diesem verteilt werden, dagegen nur wenig wirksam sind, wenn sie in Pulverform mit fein gepulvertem festem Calciumcarbid vermengt werden, während eingeschmolzenes und als Pulver zugemischtes Calciumfluorid keinen Unterschied in der Wirkung zeigen. Offenbar erfordern nur die als homogene Katalysatoren wirkenden Zusätze von Calciumcyanamid und Calciumsulfid eine sorgfältige Homogenisierung mit dem Calciumcarbid, nicht aber das als heterogener Katalysator zu betrachtende Calciumfluorid.

Schließlich zeigt auch die röntgenographische Untersuchung der betrachteten Systeme, daß in der Tat Calciumcyanamid und Calciumsulfid mit Calciumcarbid homogene Mischphasen[1]) bilden können, die von H. H. Franck, M. A. Bredig und K. H. Kou[2]) noch als Calciumcarbid II bzw. Calciumcarbid I bezeichnet wurden, während reines Calciumcarbid nach der Herstellung gewöhnlich die Struktur III aufweist. Dagegen ist Calciumfluorid nach den bisherigen Untersuchungen ohne jeden Einfluß auf die kristallographische Struktur des Calciumcarbides, gleichgültig, ob man von Calciumcarbid I, II oder III ausgeht. Dabei ist es nicht verwunderlich, daß das Calciumfluorid bei den angewandten Mengen von 2·5 bis 5% im Debye-Scherrer-Diagramm als solches nicht erkennbar ist, da so geringe Mengen, wie sie hier als

[1]) Unveröffentlichte Arbeit von H. H. Franck und M. A. Bredig.

[2]) H. H. Franck, M. A. Bredig und K. H. Kou, loc. cit.

Beschleuniger zugesetzt wurden, nur in seltenen Fällen neben der Hauptsubstanz (Calciumcarbid) im Röntgendiagramm erkennbar sind.

Außerdem lagen im Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoff-Werke A.G. bereits Versuche vor, bei denen Calciumcarbid mit 20 und mehr Prozent Calciumfluorid über 1100° C erhitzt worden waren. Die Produkte zeigten im Debye-Scherrer-Diagramm nebeneinander die Interferenzlinien des Calciumcarbides und des Calciumfluorides ohne die geringste Verschiebung oder Intensitätsänderung, was ebenfalls gegen die Entstehung einer Mischphase spricht.

Ungeachtet der sich so ergebenden Folgerung, daß Calciumfluorid im Gegensatz zu Calciumcyanamid und Calciumsulfid als vom Calciumcarbid getrennte Phase wirksam ist, ergibt es in gleicher Weise wie diese bei der Azotierung einen bestimmten Bereich, in dem der Reaktionsablauf dem einer monomolekularen Reaktion entspricht.

Zusammenfassend kann daher über das nach Art einer monomolekularen Reaktion verlaufende Azotierintervall ausgesagt werden, daß der für die gemessende Geschwindigkeit maßgebliche Vorgang weder ein Platzwechsel zwischen Calciumcyanamid und Calciumcarbid in fester Phase sein kann, da die Reaktion druckabhängig ist und durch Überschmelzungen gehemmt wird, noch daß der Reaktionsablauf durch eine Diffusion von Stickstoff durch die Cyanamidschicht bestimmt ist, weil die Geschwindigkeitskonstante über ein längeres Intervall konstant ist, als für eine solche Diffusion erklärlich ist. Vielmehr bleibt nur die Annahme übrig, daß im „monomolekularen" Intervall die berechneten Konstanten Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Calciumcarbid mit gasförmigem Stickstoff sind, der verhältnismäßig schnell durch die entstandenen Calciumcyanamidkrusten an die Carbidoberfläche gelangt.

Betrachtet man zum Abschluß die Ergebnisse dieser Arbeit im Zusammenhang mit den bekannten Maßnahmen, die bei der Azotierung von Calciumcarbid in der Technik angewendet werden, so tritt als wichtigste Feststellung die hervor, daß das Calciumfluorid in der Beeinflussung der Azotierreaktion die anderen untersuchten Zusätze bei weitem übertrifft. Dieses Überwiegen ist im untersuchten Bereich so stark, daß es demgegenüber unerheblich ist, ob der im technischen Carbid unvermeidliche Schwefelgehalt etwas größer oder kleiner ist, und auch die Wirkung der technisch angewandten Calciumcyanamidzuschläge kann danach nicht vorwiegend in einem Einfluß auf den kinetischen Ablauf des Prozesses bestehen. Es ist allerdings zu

berücksichtigen, daß die Untersuchungen dieser Arbeit sich nur auf einen beschränkten Azotierbereich erstrecken und daß bei der technischen Azotierung mindestens vorübergehend erheblich höhere Temperaturen auftreten, als sie hier angewendet werden konnten, bei denen die relative Wirkung, z. B. des Calciumfluorides, bekanntermaßen zurückgeht. Dennoch ist erkennbar, daß die in der Technik empirisch gefundenen Maßnahmen auch nach der bisher erreichten Aufklärung der kinetischen Zusammenhänge als Optimum angesprochen werden können.

E. Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergie.

Nach Integration des Gesetzes für die Reaktionsgeschwindigkeit monomolekularer Reaktionen (s. oben) erhält man folgende Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x},$$

wobei, wie bereits erwähnt, a die anfängliche und x die in der Zeit t aufgenommene Stickstoffkonzentration bedeutet. Da der Stickstoff, der mit dem Calciumcarbid umgesetzt wurde, proportional der Druckdifferenz ist, kann man auch schreiben:

$$k = \frac{1}{t \cdot 0{\cdot}4343} \log \frac{P_1}{P_2}.$$

P_1 ist dabei der Druck am Anfang des Zeitintervalls, P_2 ist der Enddruck.

In Tabelle 7 bis 9 sind die Konstanten des für jede Kurve beste Übereinstimmung bietenden Zeitraumes der Azotierung zusammengestellt.

Tabelle 7. $k \cdot 10^4$ bei der Azotierung von reinem Calciumcarbid.

	Temperatur: 950° C			Temperatur: 1000° C			Temperatur: 1050° C		
t in Min.	CaC_2 I Vers. 100	CaC_2 II Vers. 94	CaC_2 III Vers. 98	CaC_2 I Vers. 100	CaC_2 II Vers. 94	CaC_2 III Vers. 98	CaC_2 I Vers. 100	CaC_2 II Vers. 94	CaC_2 III Vers. 98
0—2	—	—	—	—	—	—	835	—	—
2—4	—	—	—	—	338	—	742	784	—
4—6	—	—	—	—	336	352	775	742	729
6—8	156	158	147	375	341	320	826	755	755
8—10	143	153	123	389	329	329	835	800	782
10—12	165	143	156	324	338	329	783	776	772
12—14	138	148	147	334	357	331	620	698	715
14—16	117	136	143	300	338	350	712	—	742
16—18	128	133	157	—	—	343	—	—	—
18—20	156	109	138	—	—	347	—	—	—
20—25	138	139	137	—	—	331	—	—	—
28—30	123	138	140	—	—	347	—	—	—

Tabelle 8.

$k \cdot 10^4$ bei der Azotierung von stickstoff- und schwefelhaltigem Calciumcarbid.

t in Min.	Temperatur: 950° C				Temperatur: 1000° C				Temperatur: 1050° C			
	Carbid mit 5·3% S Versuch 124	Carbid, technisch Versuch 105	Carbid mit 1·8% N Versuch 120	Carbid mit 2·3% N Versuch 111	Carbid mit 5·3% S Versuch 124	Carbid, technisch Versuch 105	Carbid mit 1·8% N Versuch 120	Carbid mit 2·3% N Versuch 111	Carbid mit 5·3% S Versuch 124	Carbid, technisch Versuch 105	Carbid mit 1·8% N Versuch 120	Carbid mit 2·3% N Versuch 111
0—2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	829	—
2—4	—	—	234	253	—	320	453	—	—	694	793	848
4—6	108	141	234	270	258	304	405	—	—	585	806	815
6—8	99	131	224	255	254	307	407	487	513	632	806	852
8—10	99	127	224	253	258	291	398	490	513	645	821	827
10—12	99	109	230	239	225	291	421	472	529	650	794	852
12—14	99	106	201	237	225	298	403	476	554	620	809	827
14—16	99	121	187	246	235	298	416	476	523	588	—	—
16—18	99	111	194	211	200	286	407	476	—	—	—	—
18—20	90	114	—	225	224	280	426	476	—	—	—	—
20—25	92	—	—	—	—	317	—	494	—	—	—	—
28—30	95	—	—	—	—	—	—	512	—	—	—	—

Tabelle 9.

$k \cdot 10^4$ bei der Azotierung von calciumfluoridhaltigem Calciumcarbid.

t in Min.	Temperatur: 900° C			Temperatur: 950° C			Temperatur: 1000° C		
	CaC_2 mit 2·5% CaF_2 Versuch 164	CaC_2 mit 5% CaF_2 Versuch 165	CaC_2 mit 2% CaF_2 Versuch 166	CaC_2 mit 2·5% CaF_2 Versuch 164	CaC_2 mit 5% CaF_2 Versuch 165	CaC_2 mit 2% CaF_2 Versuch 166	CaC_2 mit 2·5% CaF_2 Versuch 164	CaC_2 mit 5% CaF_2 Versuch 165	CaC_2 mit 2% CaF_2 Versuch 166
0—2	258	239	277	439	—	—	—	—	—
2—4	258	253	277	471	—	476	806	—	—
4—6	244	251	291	453	458	462	742	827	—
6—8	282	277	277	430	430	435	788	784	827
8—10	244	262	258	432	407	448	820	860	794
10—12	262	293	268	458	471	476	814	860	822
12—14	244	286	242	485	484	476	868	794	806
14—16	270	286	253	493	476	508	820	822	794
16—18	235	255	220	502	467	499	793	834	844
18—20	258	220	217	458	439	472	840	781	784
20—25	258	226	234	462	438	482	875	824	800
28—30	250	—	251	490	—	440	784	—	—

In Tabelle 10 und 11 befinden sich die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten, wie sie zur Berechnung der Aktivierungsenergie verwendet werden.

Tabelle 10.

	$k \cdot 10^4$ bei 950° C	$k \cdot 10^4$ bei 1000° C	$k \cdot 10^4$ bei 1050° C
Carbid mit 5·3% S	97	235	527
Technisches Carbid	121	299	631
Reines Carbid, Struktur I. . . .	141	344	766
Reines Carbid, Struktur II . . .	140	340	757
Reines Carbid, Struktur III. . .	143	338	750
Carbid mit 1·8% N	216	437	808
Carbid mit 2·3% N	243	484	837

Tabelle 11.

	$k \cdot 10^4$ bei 900° C	$k \cdot 10^4$ bei 950° C	$k \cdot 10^4$ bei 1000° C
Carbid mit 2·5% CaF_2 zugemischt	255	464	814
Carbid mit 5% CaF_2 zugemischt	259	452	820
Carbid mit 2% CaF_2 zugemischt	265	470	809

Aus der Temperaturabhängigkeit von k läßt sich die Aktivierungsenergie q in der bekannten Weise berechnen:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{q \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}.$$

Die berechneten Aktivierungswärmen sind aus den Tabellen 12 bis 14 zu ersehen.

Tabelle 12. Aktivierungswärmen in kcal/Mol.

	Für reines Carbid Struktur I	Für reines Carbid Struktur II	Für reines Carbid Struktur III
Berechnet aus $k_{950°}$ u. $k_{1000° C}$	55	54·3	53
Berechnet aus $k_{1000°}$ u. $k_{1050° C}$	53·5	53·3	53·2
Berechnet aus $k_{950°}$ u. $k_{1050° C}$	54·3	54·1	53·1
Mittelwert	54·3	54·0	53·1

Tabelle 13. Aktivierungswärmen in kcal/Mol.

	Für Carbid mit 5·3% S	Für technisches Carbid	Für Carbid mit 1·8% N	Für Carbid mit 2·3% N
Berechnet aus k_{950° u. $k_{1000^\circ C}$	54·3	56	43·5	42·4
Berechnet aus k_{1000° u. $k_{1050^\circ C}$	53·8	50	41·1	36·6
Berechnet aus k_{950° u. $k_{1050^\circ C}$	54·2	53	42·3	39·6
Mittelwert	54·1	53	42·3	39·5

Tabelle 14. Aktivierungswärmen in kcal/Mol.

	Für Carbid mit 2·5% CaF_2	Für Carbid mit 5% CaF_2	Für Carbid mit 2% CaF_2
Berechnet aus k_{900° u. $k_{950^\circ C}$	34	31·6	32·7
Berechnet aus k_{950° u. $k_{1000^\circ C}$	34·6	36·7	33·4
Berechnet aus k_{900° u. $k_{1000^\circ C}$	34·3	34	31·6
Mittelwert	34·3	34·1	32·6

Die Aktivierungsenergie für reines Calciumcarbid I, II und III beträgt etwa 54 kcal/Mol. Durch Einbau von 1·8 bzw. 2·3% N ins Calciumcarbidgitter wird A um etwa 12 bis 15 kcal/Mol herabgesetzt. In Molprozenten Calciumcyanamid ausgedrückt, bedeutet das, unter der Voraussetzung, daß der gesamte Stickstoff als Calciumcyanamid ins Calciumcarbidgitter eingeordnet ist, daß das Carbid 4·87 Mol-% N bzw. im anderen Fall 6·53 Mol-% N enthält, also jedes 20. bzw. 15. Molekül eine Cyanamidmolekel ist.

Das Calciumfluorid als Zusatz setzt die Aktivierungsenergie um 20 bis 22 kcal/Mol herab.

Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoff-Werke A.G. Berlin.

Untersuchungen über die Viscosität wässeriger Lösungen starker Elektrolyte. IV[1]).

Über den viscosimetrischen Nachweis von Molekülen höherer Ordnung in wässerigen Lösungen[2]).

Von

Hans Tollert.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 4. 39.)

Mit Hilfe des von P. Job aufgestellten Prinzips wird an drei binären Mischungen, nämlich: $NaCl + KCl$, $MgCl_2 + KCl$ und $(NH_4)_2SO_4 + ZnSO_4$, die Frage nach der Existenz von Molekülverbindungen höherer Ordnung in wässeriger Lösung geprüft. Es wird viscosimetrisch festgestellt, daß im System $NaCl + KCl$ keine Verbindung höherer Ordnung besteht, dagegen wird im System $MgCl_2 + KCl$ die Verbindung $MgCl_2 \cdot KCl$ und im System $(NH_4)_2SO_4 + ZnSO_4$ die Verbindung $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2\,ZnSO_4$ aufgefunden. Die Grenzen des Jobschen Prinzips werden diskutiert. Die Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den refraktometrischen Untersuchungen von Spacu und Popper über den gleichen Gegenstand.

Auf Grund der eigenen Ergebnisse und der Literaturwerte werden die Bedingungen diskutiert, unter denen Verbindungen höherer Ordnung in wässeriger Lösung auftreten.

Einleitung.

Bei dem Versuch, einen Einblick in die Struktur wässeriger Lösungen starker Elektrolyte bei höheren Konzentrationen[3]) zu gewinnen, stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten. Gegenwärtig gibt es noch keine einheitliche Theorie für dieses Konzentrationsgebiet, und die zahlreichen Theorien, die eine Erweiterung ihres Gültigkeitsbereiches bei sehr großer Verdünnung darstellen, scheiden sich an dem grundlegenden Massenwirkungsgesetz (MWG). Während eine Gruppe ohne das MWG auszukommen sucht (es handelt sich um die Theorien[4]) von Debye-Hückel, Hückel, H. Müller, Gronwall,

---

[1]) Mitteilung III: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 383. [2]) Vorgetragen auf der Reichsarbeitstagung der deutschen Chemiker in Bayreuth, Juni 1938. [3]) Eine Zusammenfassung gibt die Monographie von H. Falkenhagen, Elektrolyte. Leipzig 1932. [4]) P. Debye und E. Hückel, Physik. Z. **24** (1923) 185. E. Hückel, Physik. Z. **26** (1925) 93. H. Müller, Physik. Z. **28** (1927) 324. T. H. Gronwall, K. LaMer und Sandved, Physik. Z. **29** (1928) 358.

LaMer und Sandved), wendet die zweite Gruppe das MWG ohne die Annahme von undissoziierten Molekülen an (es handelt sich um die Bjerrumsche Theorie[1]) der Ionenassoziation). Dagegen verknüpft die dritte Gruppe die klassische Dissoziationstheorie mit der Debyeschen (es sind dies die Theorien[2]) von Nernst, Onsager und Davies). Außerdem hat das Lösungsmittel einen bisher noch nicht ganz geklärten Einfluß auf den Lösungszustand[3]).

Einen gewissen Anhaltspunkt in der Frage nach der Struktur wässeriger Elektrolytlösungen[4]) erhält man, wenn man von dem zweiten Grenzzustand dieser Lösungen, nämlich dem Sättigungszustand, ausgeht. Abgesehen davon, daß in diesem Konzentrationsgebiet die Struktur des freien Wassers wegen der Feldwirkung der Ionen und der Wirkung des Binnendruckes den einfacheren Verhältnissen bei höheren Temperaturen entspricht[5]), lassen sich gewisse Vermutungen über die Existenz der gelösten Molekülgattungen dadurch plausibel machen, daß man das heterogene Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase betrachtet. Hierbei ist es von Vorteil, nicht ein einfaches Salz, sondern ein Doppelsalz beispielsweise eines Systems der von van 't Hoff untersuchten ozeanischen Salzablagerungen zu betrachten. Denn die Annahme liegt nahe, daß im Falle eines — seltener vorkommenden — kongruent löslichen Doppelsalzes die Molekülgattungen in der festen und flüssigen Phase einander entsprechen müssen.

Da unsere Kenntnisse über diese Verhältnisse aber noch ziemlich lückenhaft sind, ebenso wie die Thermodynamik dieser Beziehungen. sind wir vorläufig darauf angewiesen, nach Wegen zu suchen, um

---

[1]) N. Bjerrum, Svensk kem. T. **38** (1926) 16. [2]) Vgl. z. B. W. Nernst, Z. physik. Chem. **135** (1928) 237. L. Onsager, Physik. Z. **28** (1927) 277. C. W. Davies, Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 621. [3]) Über die quarzähnliche Struktur des Wassers vgl. I. D. Bernal und R. H. Fowler, J. chem. Physics **1** (1933) 515. Vgl. R. Suhrmann und F. Breyer, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17; **23** (1933) 193. [4]) Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß man sich nach den neueren Anschauungen den Lösungszustand als quasi-kristallin vorstellt. Das Erklärungsprinzip der idealen Unordnung ist also zugunsten des der idealen Ordnung aufgegeben, wenn auch mit der Konzedierung einer leichten Störbarkeit. Das bedeutet, daß die wässerigen Elektrolytlösungen nicht mehr dem Gaszustand, sondern dem kristallisierten Zustand der Materie zugeordnet werden. [5]) Vgl. die Monographie von G. Tammann, „Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen." Hamburg und Leipzig 1907.

zunächst sicheres Zahlenmaterial zu schaffen, damit die Frage nach der Existenz derartiger Moleküle höherer Ordnung in wässeriger Lösung systematisch beantwortet werden kann. Für diesen Zweck ist ein von P. Job[1]) aufgestelltes Prinzip von Bedeutung, nach dem es möglich ist, in mäßig konzentrierten binären Lösungsgemischen Molekülverbindungen höherer Ordnung[2]) nachzuweisen. Nach diesem Prinzip weisen die Abweichungen von dem Additivitätsgesetz für jede additive Eigenschaft der Lösungen für den Fall des Eintretens einer chemischen Reaktion einen gesetzmäßigen Gang auf. Wie Spacu und Popper[3]) an mehreren Beispielen zeigen konnten, hat sich dieses Prinzip als brauchbar erwiesen, um zwischen den beiden refraktometrisch nachweisbaren Deformationen der Elektronenhüllen der Ionen, nämlich der physikalischen und der chemischen Deformation, zu unterscheiden, wobei die letzte für Verbindungen höherer Ordnung charakteristisch ist.

Nun war die Frage von Interesse, ob sich auch die Viscosität einer Mischungslösung starker Elektrolyte in entsprechender Weise nach dem Jobschen Prinzip zum Nachweis von Verbindungen höherer Ordnung verwenden läßt. Zu diesem Zweck wurden zwei Beispiele herangezogen, die schon von Spacu und Popper[3]) refraktometrisch untersucht worden waren, nämlich das System $NaCl + KCl$ und das System $MgCl_2 + KCl$. Nachdem die Ergebnisse eine Bestätigung der Untersuchungen von Spacu und Popper ergeben hatten, wurde noch das System $(NH_4)_2SO_4 + ZnSO_4$ viscosimetrisch nach dem Jobschen Prinzip untersucht, für das von Cornec und Klug[4]) eine Siedepunktsanalyse der gesättigten Lösungen durchgeführt worden war. Danach hatte sich ergeben, daß in der gesättigten Lösung ein Doppelsalz als Zink-Ammonschönit von der Formel $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ existiert. Da bei 20° C der Kalium-Magnesiumschönit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ inkongruent löslich ist[5]), war die Frage berechtigt, in welcher Form der Zink-Ammonschönit in wässeriger Lösung bei 20° C existiert.

---

[1]) P. Job, Ann. Chim. (10) **9** (1928) 113. [2]) Im Anschluß an Spacu und Popper (vgl. Fußnote 3) erlaube ich mir, diesen Ausdruck für die in Frage stehenden Molekülkomplexe zu übernehmen. [3]) G. Spacu und E. Popper, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 460. [4]) E. Cornec und P. Klug, Bull. Soc. chim. France (4) **41** (1927) 1009. [5]) J. D'Ans hat eine systematische Zusammenstellung der Systeme der Salze gegeben, sofern sie im wesentlichen von van 't Hoff untersucht wurden, vgl. die Monographie von J. D'Ans, „Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen." Berlin 1933.

Denn nach den neuesten Untersuchungen von SPACU und POPPER[1]) besteht beim inkongruent löslichen Tachhydrit ein Unterschied zwischen dem Bodenkörper und der in verdünnter Lösung befindlichen Molekülverbindung höherer Ordnung, indem der Tachhydrit innerhalb seines Existenzgebietes (oberhalb von 21° C) im gelösten Zustand eine Verbindung von der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot CaCl_2$ ergibt, während dem Tachhydrit bekanntlich die Formel $CaCl_2 \cdot 2\ MgCl_2 \cdot 12\ H_2O$ zukommt. Es ist also bei inkongruent löslichen Doppelsalzen zu prüfen, in welche Verbindung höherer Ordnung sie sich in wässeriger Lösung umlagern.

Versuche.

JOB hat sein Prinzip ursprünglich für den Fall abgeleitet, daß die Mischungslösung M aus a cm³ der Lösung A und b cm³ der Lösung B gebildet wird. Es läßt sich aber auch in der Weise eine Mischungslösung herstellen, daß man die Molekulargewichtsprozente der Konzentrationen sinngemäß variiert. Dadurch hat man den Vorteil, daß man auf die Zähigkeitsisothermen der einzelnen Komponenten verzichten kann. Trägt man die Ergebnisse in ein Koordinatensystem ein, wobei auf der Abszisse die prozentuale Zusammensetzung der Mischung und auf der Ordinate die Abweichungen von der Additivitätsregel stehen, so ergeben die letzten eine kontinuierliche Kurve, die auf Grund des MWG ein Maximum aufweist bei jener prozentualen Zusammensetzung der Mischung, welche der durch die Reaktion gebildeten Verbindung zukommt. Die Mischungsregel, nach der die Viscosität der Mischungslösung berechnet wurde, lautet

$$\eta_M = \frac{p_1 \cdot \eta_1 + p_2 \cdot \eta_2}{100}\, cP,$$

wobei

$$p_1 + p_2 = 100$$

ist, und η_M, η_1 und η_2 die dynamische Viscosität der Mischungslösung sowie der ersten und zweiten Komponente bedeutet.

Die Salze waren von höchstem Reinheitsgrad des Handels. Feuchtigkeitsgehalt und Vakuumkorrektur bei der Einwaage wurden berücksichtigt. Zur Zähigkeitsmessung wurde das OSTWALD-UBBELOHDEsche Viscosimeter mit hängendem Niveau verwendet. Weitere Einzelheiten über die Meßtechnik sind bereits früher ausführlich mitgeteilt worden[2]), deshalb wird darauf verwiesen. Jede Viscositäts-

---

[1]) G. SPACU und E. POPPER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 223. [2]) Vgl. H. TOLLERT, Mitt. I., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 129.

Tabelle 1.

a) System *NaCl + KCl*, je doppelt normal, Temperatur 20·000 ± 0·005° C.

NaCl + KCl in Proz. der Normalitäten	ν_γ in cSt	‰	d_4^{20}	‰	η_γ in cP gem.	‰	η_γ ber.	$\Delta \cdot 10^3$
100	1·1251	± 0·09	1·07710	± 0·03	1·2118	± 0·12	—	0·0
65 + 35	1·0447	± 0·09	1·08105	± 0·03	1·1294	± 0·12	1·1347	5·3
60 + 40	1·0343	± 0·10	1·08159	± 0·03	1·1187	± 0·13	1·1245	5·8
57 + 43	1·0274	± 0·09	1·08186	± 0·01	1·1115	± 0·10	1·1179	6·4
55 + 45	1·0233	± 0·10	1·08204	± 0·02	1·1073	± 0·12	1·1136	6·3
50 + 50	1·0128	± 0·10	1·08270	± 0·03	1·0966	± 0·13	1·1027	6·1
48 + 52	1·0087	± 0·10	1·08287	± 0·06	1·0923	± 0·16	1·0982	5·9
40 + 60	0·9924	± 0·07	1·08376	± 0·04	1·0755	± 0·11	1·0808	5·3
25 + 75	0·9626	± 0·10	1·08551	± 0·02	1·0449	± 0·12	1·0481	3·2
100	0·9129	± 0·10	1·08834	± 0·04	1·9935	± 0·14	—	0·0

b) System *MgCl₂ + KCl*, je molar, Temperatur 20·000 ± 0·005 °C.

$MgCl_2 + KCl$ in Proz. des Mol.-Gew.	ν_γ in cSt	‰	d_4^{20}	‰	η_γ in cP gem.	‰	η_γ ber.	$\Delta \cdot 10^3$
100	1·3860	± 0·09	1·07386	± 0·01	1·4884	± 0·10	—	0·0
70 + 30	1·2326	± 0·06	1·06515	± 0·01	1·3130	± 0·07	1·3392	26·2
60 + 40	1·1868	± 0·07	1·06217	± 0·02	1·2606	± 0·09	1·2894	28·8
55 + 45	1·1642	± 0·09	1·06068	± 0·01	1·2348	± 0·10	1·2645	29·7
52 + 48	1·1509	± 0·07	1·05973	± 0·04	1·2196	± 0·11	1·2496	30·0
50 + 50	1·1420	± 0·10	1·05917	± 0·04	1·2096	± 0·14	1·2398	30·2
48 + 52	1·1339	± 0·08	1·05857	± 0·03	1·2003	± 0·10	1·2297	29·4
45 + 55	1·1213	± 0·07	1·05776	± 0·02	1·1887	± 0·09	1·2148	24·1
100 [1]	0·9488	± 0·09	1·04434	± 0·01	1·9909	± 0·10	—	0·0

c) System $(NH_4)_2SO_4 + ZnSO_4$, je normal, Temperatur 20·000 ± 0·005° C.

$(NH_4)_2SO_4 + ZnSO_4$ in Proz. der Normalitäten	ν_γ in cSt	‰	d_4^{20}	‰	η_γ in cP gem.	‰	η_γ ber.	$\Delta \cdot 10^3$
100	1·0692	± 0·07	1·03576	± 0·03	1·1074	± 0·10	—	0·0
90 + 10	1·0853	± 0·07	1·03991	± 0·03	1·1286	± 0·10	1·1358	7·2
80 + 20	1·1030	± 0·08	1·04417	± 0·03	1·1517	± 0·11	1·1642	12·5
65 + 35	1·1318	± 0·08	1·05046	± 0·03	1·1889	± 0·11	1·2068	17·9
50 + 50	1·1614	± 0·07	1·05710	± 0·03	1·2277	± 0·10	1·2494	21·7
40 + 60	1·1814	± 0·07	1·06147	± 0·02	1·2540	± 0·09	1·2778	23·8
35 + 65	1·1920	± 0·08	1·06361	± 0·01	1·2679	± 0·09	1·2920	24·1
30 + 70	1·2031	± 0·06	1·06569	± 0·01	1·2821	± 0·07	1·3062	24·1
25 + 75	1·2143	± 0·07	1·06783	± 0·03	1·2967	± 0·10	1·3204	23·7
20 + 80	1·2257	± 0·07	1·06999	± 0·05	1·3115	± 0·12	1·3346	23·1
15 + 85	1·2379	± 0·09	1·07230	± 0·02	1·3274	± 0·11	1·3488	21·4
100	1·2862	± 0·08	1·08176	± 0·01	1·3914	± 0·09	—	0·0

[1]) Dieser Wert ist der Mitteilung I von H. Tollert, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 129 entnommen.

messung ist aus zehn Einzelablesungen gemittelt worden. Ihre Streuung ist als mittlerer Fehler des Mittelwertes nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet worden. Für die Dichtemessung dienten zwei Pyknometer von 10 und 25 cm³ Inhalt. In der Tabelle 1 sind die Systeme zusammengestellt. In der ersten Spalte steht die prozentische Zusammensetzung der Mischung, in der zweiten

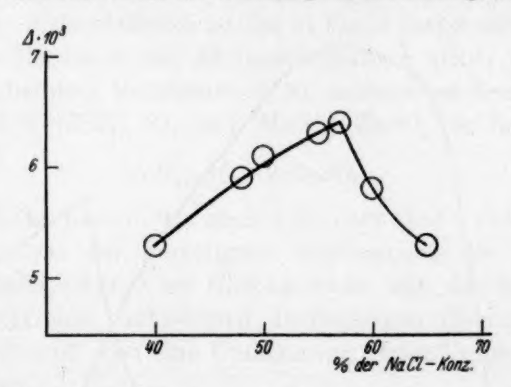


Fig. 1. System $NaCl + KCl$. Konzentration jeder Komponente 2 normal. Die Kreise der Meßpunkte geben die Fehlergröße an.

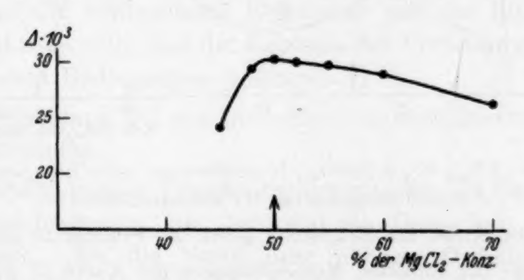


Fig. 2. System $MgCl_2 + KCl$. Konzentration jeder Komponente 1 molar. Die Kreise der Meßpunkte geben die Fehlergröße an.

die kinematische Viscosität mit Angabe des mittleren Fehlers des Mittelwertes, in der dritten Spalte ist die Dichte, bezogen auf Wasser von 4° C und in der vierten Spalte die dynamische Viscosität mit Angabe des mittleren Fehlers des Mittelwertes verzeichnet. In der fünften Spalte steht die nach der Mischungsregel berechnete dynamische Viscosität und in der letzten Spalte die Differenz Δ. In den Fig. 1 bis 3 sind diese Δ-Werte graphisch dargestellt. Man sieht deutlich, daß bei dem System $NaCl + KCl$ keine dem Sylvinit analoge

Verbindung höherer Ordnung in wässeriger Lösung existiert. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SPACU und POPPER[1]) wird an diesem System die Grenze der Leistungsfähigkeit des JOBschen Prinzips deutlich. An Stelle der in den übrigen Systemen ausgebildeten Maxima besteht hier die Abweichungskurve in dem für uns inter-

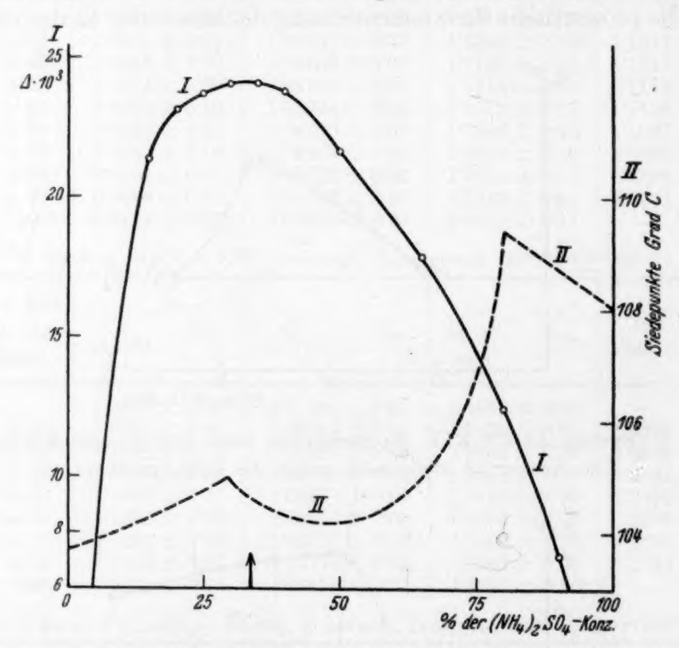


Fig. 3. System $(NH_4)_2SO_4 + ZnSO_4$. Konzentration jeder Komponente 1 normal. *I* Abweichungskurve. *II* Siedepunktskurve.

Die Kreise der Meßpunkte geben die Fehlergröße an.

(Zur Beachtung: Die absoluten Konzentrationen der Kurve *II* sind Sättigungskonzentrationen.)

essierenden Gebiet aus zwei Geraden, die sich in dem Punkt 57·0 Mol.-Gew.-% *NaCl* schneiden. Worauf diese Form der Abweichungskurve zurückzuführen ist, muß in einer gesonderten Untersuchung eingehend dargelegt werden. SPACU und POPPER, die refraktometrisch den gleichen Effekt erhalten hatten, führten ihn auf die Ionendeformation zurück. Dies würde bedeuten, daß diese Ionendeformationen sich auch viscosimetrisch feststellen ließen. Dagegen zeigt

[1]) G. SPACU und E. POPPER, Mitt. I, loc. cit.

die Fig. 2 ein deutlich ausgeprägtes Maximum, das auf die Verbindung $MgCl_2 \cdot KCl$ in wässeriger Lösung schließen läßt, weil es bei dem Mischungsverhältnis 50:50 (1:1) auftritt. Auch dieses Ergebnis steht in bester Übereinstimmung mit den refraktometrischen Untersuchungen von Spacu und Popper. Damit ist einwandfrei bewiesen, daß eine dem Carnallit ähnliche Verbindung in wässeriger Lösung bei 20° C existiert. Aufschlußreich ist das in Fig. 3 dargestellte Ergebnis. Hier liegt das Maximum der Abweichungskurve nicht, wie man erwarten sollte, bei dem Verhältnis 50:50, sondern bei dem Verhältnis von 33·3 Mol-% $(NH_4)_2SO_4$:66·7 Mol-% $ZnSO_4$, so daß die Verbindung heißt

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot 2\, ZnSO_4.$$

Cornec und Klug hatten, wie oben schon erwähnt wurde, durch die Siedepunktsanalyse der gesättigten Salzlösungen die Verbindung $(NH_4)_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 6\, H_2O$ im Gleichgewicht mit der festen Phase gefunden, unter den veränderten Bedingungen (Temperatur und Konzentration) muß also eine Umlagerung dieser Verbindung stattgefunden haben.

Diskussion der Ergebnisse.

Faßt man die vorliegenden Ergebnisse und die Literaturwerte zusammen, so zeigt sich, daß die Existenz der Verbindungen höherer Ordnung an zwei Bedingungen geknüpft ist:

1. die Verbindung höherer Ordnung muß auch im kristallisierten Zustand vorkommen;

2. sie besteht in dem Temperaturbereich, der das Existenzgebiet der Gleichgewichtslösung mit dem stabilen Doppelsalz als Bodenkörper darstellt. Da die Verbindung höherer Ordnung auch in verdünnter Lösung existiert, ist sie also unabhängig vom Bodenkörper.

Ferner zeigt sich, daß die Zusammensetzung der Verbindungen höherer Ordnung in einem anderen stöchiometrischen Verhältnis auftreten kann, als sie in der kristallisierten Verbindung vorkommt. In der Tabelle 2 sind diese Verhältnisse dargestellt.

Diese experimentellen Ergebnisse stehen mit der gegenwärtigen Auffassung über die quasi-kristalline Struktur des Wassers und der einfachen wässerigen Lösungen in bester Übereinstimmung und ergänzen diese Auffassung durch Einbeziehung des Gebiets der stabilen Doppelsalze.

Tabelle 2.

Doppelsalz	Bildungstemperatur[1]) aus der Gleichgewichtslösung		Stöchiom. Zus. des festen Doppelsalzes	Stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung höherer Ordnung in Lösung	
	untere	obere			
Carnallit $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6\,H_2O$	− 21°	+ 152·5°	1 : 1	bei 20°, verd. Lsg.	1:1
Tachhydrit $CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$	21·95°	160°	1 : 2	21°—30°, „ „	1:1
Zink-Ammonschönit $(NH_4)_2SO_4ZnSO_4 \cdot 6\,H_2O$	?	?	1 : 1	bei 20°, „ „	1:2
Zink-Ammonschönit $(NH_4)_2SO_4ZnSO_4 \cdot 6\,H_2O$	?	?	1 : 1	„ 113°, ges. „	1:1

[1]) Diese Temperaturen sind der Monographie von J. D'Ans, Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, Berlin 1933, entnommen.

Berlin, Kali-Forschungs-Anstalt.

Bücherschau.

F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendung. 3. neu bearbeitete Aufl. mit 27 Figuren und 43 Tabellen im Text. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. XII und 554 S. Brosch. 28.— RM., geb. 30.— RM.

Nachdem in einer ausführlichen Besprechung der 2. Auflage in Band 175, S. 170 eine allgemeine Charakterisierung des FEIGLschen Werkes gegeben worden ist, bedarf es diesmal nur der Hervorhebung der Änderungen, die bei der neuen Bearbeitung vorgenommen worden sind. Es kann vorausgeschickt werden, daß das Buch in jeder Beziehung gewonnen hat. Obwohl der Umfang um eine Vermehrung nur rund 40 Seiten erfahren hat, sind verschiedene Erweiterungen des theoretischen Teiles, der 140 (128) Seiten umfaßt, vorgenommen und es sind zahlreiche neue Nachweise aufgenommen worden. Neu hinzugekommen sind im allgemeinen Teil die Abschnitte: Fluorescenzanalyse und Tüpfelreaktionen, Löslichkeitsbeeinflussung durch Beschwerungseffekte, wie auch Abschnitte über die spezifische Wirksamkeit der sauren $-O-OH$-Gruppe und über die Auswertung des spezifischen Reaktionsvermögens bestimmter Gruppen in der organischen Analyse Aufnahme gefunden haben. — Eine sehr beachtenswerte Bereicherung hat auch der spezielle Teil durch die Aufnahme der folgenden Abschnitte erfahren: Nachweis von Säureamiden und Nitrilen, Pyrrolderivaten, α-Aminosäuren, Formaldehyd, Methylalkohol, Eiweiß, *p*-Phenylendiamin, Phosgen, Unterscheidung zwischen sauren und basischen Farbstoffen, Oxalsäure in Leder, Beurteilung der Wasserhärte, Nachweis von Bleitetraäthyl in Treibstoffen, Nachweis von Estern in Gemischen von Kohlenwasserstoffen, Anwendung von Tüpfelreaktionen für die Untersuchung von Pulver und Sprengstoffen. Auch die tabellarische Zusammenstellung der bei Tüpfelreaktionen erreichbaren Erfassungsgrenzen ist in bemerkenswerter Weise ergänzt und zweckmäßiger angeordnet worden. — Das FEIGLsche Buch stellt heute ganz unbestritten die vollkommenste Behandlung der Tüpfelanalyse dar. *W. Böttger.*

A. Smits, Die Theorie der Komplexität und der Allotropie. Berlin: Verlag Chemie 1938. 372 S. 153 Abb. im Text. 26 Tabellen, 5 ausklappbare Tafeln. Brosch. 26.— RM.

Unter dem Begriff der Komplexität versteht der Verfasser die Tatsache, daß auch ein einfacher, reiner Stoff verschiedene Molekülsorten aufweisen kann. Ein gutes Beispiel dafür liefert das Wasser, bei dem neben den einfachen H_2O-Molekülen auch Assoziate wie $(H_2O)_2$ oder gar noch höhere Polymere vorkommen können; ebenso ist bekannt, daß Wasserstoff in Form von Ortho- und Para-H_2 auftritt, deren Mischung erst das gewöhnliche Wasserstoffgas darstellt. Wasser und Wasserstoff sind ferner Beispiele für zwei Grenzfälle: Beim Wasser können sich die verschiedenen Molekülsorten so schnell ineinander umwandeln, daß eine Isolierung der einzelnen physikalisch verschiedenen Molekülsorten überhaupt nicht gelingt, während andererseits die Umwandlungsgeschwindigkeit beim Wasserstoff einer so starken Hemmung unterliegt, daß die Darstellung reinen Parawasserstoffes möglich ist. Zwischen unmeßbar schneller und sehr langsamer Umwand-

lungsgeschwindigkeit der das System aufbauenden Pseudokomponenten ineinander bestehen nun alle Übergänge, die zu verschiedenen Phänomenen Anlaß geben können.

In den einleitenden Kapiteln werden neben der Begriffsbestimmung der Komplexität Anomalien des Dampfdruckes und der Schmelztemperaturen besprochen. Der folgende Abschnitt befaßt sich mit der graphischen Darstellung der pseudobinären Systeme, worauf die gefundenen Anomalien mit Hilfe der Komplexität erklärt werden. Anschließend werden einige Systeme, deren komplexe Natur genügend genau bekannt ist, untersucht; von diesen seien der Wasserstoff, eine Reihe von organischen Substanzen und insbesondere das Schwefeltrioxyd besonders hervorgehoben. In einem Anhang sind schließlich noch Betrachtungen über die Lage der inneren Gleichgewichtskurven in gasförmigen und kondensierten Phasen angefügt.

Naturgemäß nehmen die Überlegungen des Verfassers, der sich seit 1910 mit der Komplexität und Allotropie beschäftigt hat, den breitesten Raum ein. Dabei fehlt nicht die Erörterung der durch neuere Forschungsmittel gewonnenen Erkenntnisse, welche die Anwendung der Röntgenstrahlen und des RAMAN-Effektes vermittelt hat. Die Darstellung ist so ausführlich gehalten, daß sie auch zur Einarbeitung in das behandelte Gebiet gut dienen kann. Sie bewegt sich ganz auf dem Boden der klassischen Phasenlehre, wie sie von BAKHUIS-ROOZEBOOM und VAN DER WAALS, deren Andenken das Buch gewidmet ist, entwickelt und vertreten wurde. Die großen Verdienste, die der Verfasser um die Förderung des sehr schwierigen und noch heute nicht abgeschlossenen Gebietes besitzt, sind so bekannt, daß sie hier nicht besonders hervorgehoben zu werden brauchen. Immerhin hat der Berichterstatter den Eindruck, daß die vorwiegend beschreibenden phasentheoretischen Überlegungen einer Ergänzung durch molekularkinetische Betrachtungen bedürfen. Denn schließlich drängt sich jedem Beobachter, der eine neue Umwandlung aufgefunden hat, die Frage auf, warum der Vorgang nicht anders als beobachtet abläuft — was phasentheoretisch doch durchaus möglich wäre. Jedem, der sich diese Aufgabe stellt, wird gerade das SMITSsche Buch zur Förderung seiner Überlegungen willkommen sein. *Clusius.*

Dieselmaschinen VII. VDI-Sonderheft. DIN A 4. 155 Seiten mit 276 Bildern. Broschiert 6.— RM. (VDI-Mitglieder 5.40 RM.).

Zündverzug und Klopfen im Motor (VDI-Forschungsheft 392). Berlin 1938. VDI-Verlag G. m. b. H. DIN A 4. 24 Seiten mit 28 Bildern und 3 Zahlentafeln. Broschiert 5.— RM. (VDI-Mitglieder 4.50 RM.).

Das vorliegende Heft Dieselmaschinen stellt die Fortsetzung einer 1924 begonnenen Reihe dar, in welcher die wichtigsten, auf den Dieselmotor bezüglichen Arbeiten zusammengefaßt sind. Wendet sich das Heft auch vorwiegend an den Motorenfachmann, so dürften doch Arbeiten, wie z. B. die von K. NEUMANN, welche eine kinetische Analyse des Verbrennungsvorgangs im Dieselmotor anstrebt, auch das Interesse des Physikochemikers beanspruchen. Natürlich zeigt der Versuch, theoretische Gesetzmäßigkeiten auf den Gesamtvorgang im Motor anzuwenden, wie kompliziert die Verhältnisse liegen und wie zurückhaltend man in einer Beurteilung formaler Beziehungen sein muß. Das lassen gerade die beiden Beiträge von F. A. F. SCHMIDT und von H. H. WOLFER erkennen („Theoretische Unter-

suchungen und Versuche über Zündverzug und Klopfvorgang“ bzw. „Der Zündverzug im Dieselmotor“), die den Inhalt des Forschungsheftes ausmachen. Bei SCHMIDT werden zunächst Beziehungen für die Induktionszeit der adiabatischen Wärmeexplosion bei bimolekularer Reaktion abgeleitet (den älteren Rechnungen von SACHSSE und TODES äquivalent); Anwendung auf Zündverzüge im Dieselmotor ergibt in gewissen Grenzen formale Übereinstimmung. Auf die beschränkte Gültigkeit der Überlegungen wird hingewiesen. Tatsächlich entsprechen die Zahlenwerte der Konstanten, die man zur Darstellung der Versuche benutzen muß, nicht solchen für die Wärmeexplosion von Gasreaktionen. Es wäre wohl nützlich gewesen, wenn eine Diskussion der Zahlenwerte erfolgt wäre; denn es wird sonst der Eindruck entstehen, als bestätigten die Messungen die speziellen theoretischen Ansätze. Sicher wird man mit den begonnenen direkten Untersuchungen der Tröpfchenverdampfung weiteren Aufschluß erhalten. Auch WOLFER findet formale Übereinstimmung mit reaktionskinetischen Ausdrücken, die, den eingehenden Zahlenwerten nach zu urteilen, mehr zufälliger Natur sein dürfte. *W. Jost.*

Wolfgang Langenbeck, Lehrbuch der Organischen Chemie. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff 1938. XV und 537 S. Preis geb. 15.— RM.

Mit dem „Lehrbuch der Organischen Chemie“ von LANGENBECK ist zu der Reihe moderner Darstellungen der organischen Chemie, die wir schon besitzen, eine weitere hinzugekommen, die — nach den Worten des Verfassers — ihre Daseinsberechtigung dadurch zu beweisen hat, daß sie neue Anregungen gibt. Der Referent stellt zunächst gern fest, daß sich das ganze Buch sehr angenehm und anregend lesen läßt, und daß es sich durch die Auswahl des Stoffes und die ganze Art der Darstellung von den schon bekannten Lehrbüchern nicht unwesentlich unterscheidet. Anfänger und Fortgeschrittene werden aus der Lektüre des Werkes Vorteil ziehen können. Für die einen werden in der ersten Hälfte des Buches die „einfachen organischen Verbindungen“ recht übersichtlich besprochen, für die andern ist die zweite Hälfte bestimmt, die die „speziellen Arbeitsgebiete“ umfaßt.

Im ersten Teil ist am klassischen Einteilungsprinzip — aliphatische, aromatische, heterozyklische Substanzen — festgehalten worden. Hier wird in geschickter Beschränkung des Gebotenen ein gutes Bild vom Wesentlichen entworfen. Die „speziellen Arbeitsgebiete“ gruppiert der Verfasser nach den Untertiteln Kohlehydrate, Eiweißstoffe, Isoprenabkömmlinge, Farbstoffe, „Alkaloide und andere stickstoffhaltige Naturstoffe“ sowie „Katalyse in der organischen Chemie“. Der zunächst etwas gewagt erscheinende Versuch, die ungeheuere Vielfältigkeit der Erscheinungen in diesen wenigen Kapiteln unterzubringen, darf als geglückt bezeichnet werden. Seine Lösung ist durch weitherzige Auslegung der genannten Begriffe vielfach erleichtert worden.

Das Buch soll dem Studierenden die Grundlagen vermitteln und ihm dann klar vor Augen führen, wo heute der Schwerpunkt der organisch-chemischen Forschung, der Brennpunkt des allgemeinen Interesses liegt. Das Werk macht sich damit — sehr zum Vorteil der Leser — von vielen traditionellen Bindungen frei, ohne jedoch auf die Schilderung wichtiger historischer Zusammenhänge zu verzichten. Seine Benutzung kann bestens empfohlen werden, auch neben der anderer größerer Werke.

Es ist nie zu vermeiden, daß sich bei der Erstdarstellung eines umfangreichen Stoffes kleinere Versehen und Fehler einschleichen, auf die der Referent sachlich hinzuweisen hat, die aber seiner guten Meinung vom Gesamtwerk keinen Abbruch tun. Zunächst kann es wohl nicht immer gebilligt werden, wenn zugunsten einer aus pädagogischen Gründen wünschenswerten Vereinfachung Reaktionen beschrieben und durch Formeln wiedergegeben werden, die es in der Wirklichkeit nicht gibt. So ist es zwar sehr richtig, die Hydrierungen mit Natriumamalgam u. dgl. (S. 26) auf primäre Natriumaddition zurückzuführen, und es ist begrüßenswert, daß diese Vorstellung Aufnahme in LANGENBECKS Buch gefunden hat. Es ist aber nach Ansicht des Referenten bedenklich, diese Reaktion gerade am Äthylen zu formulieren, bei dem sie — wie bei allen einfachen Olefinen — unmöglich ist. Durch eine nur wenig andere Stoffgruppierung hätte sich diese Reaktion leicht auch am Butadien, wo sie geht, entwickeln lassen und hätte dann auch noch den wesentlichen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen Olefin und konjugiertem Diolefin darzulegen gestattet.

Der Referent kann sich auch nicht der Meinung des Autors anschließen, daß (S. 48) Nitroglycerin „ebenso wie die Salpetersäure" eine stark endotherme Verbindung sei, denn Salpetersäure ist gegenüber $N_2 + 2^1/_2\ O_2 + H_2O$ mit einigen Calorien deutlich exotherm.

Metaldehyd (S. 63) wird heute wohl nicht mehr als Isomeres des primären Paraldehyds, sondern als ein tetramolekularer Acetaldehyd aufgefaßt.

Auf S. 123 gibt LANGENBECK mit der Wendung „Diastereomere (oder auch Enantiomere)" der Enantiomerie (Abkürzung von Enantiostereoisomerie) eine Interpretation, die kaum mit der ursprünglichen Bedeutung dieses heute nur wenig verwandten Ausdrucks übereinstimmen dürfte. „Enantiomerie" soll doch wohl im Gegensatz zur Diastereomerie Spiegelbildisomerie sein.

Auf S. 127 wird Muskon als α-Methyl-cyclopentadecanon formuliert, während es tatsächlich das β-Derivat ist. Der gleiche Irrtum ist übrigens auch KARRER in seinem Lehrbuch unterlaufen.

Auf S. 268 ist die Raumformel der α-Glukose durch einen sinnstörenden Druckfehler entstellt.

Dies sind einige der Unebenheiten, die dem Referenten aufgefallen sind. Sie werden sich bei Gelegenheit der nächsten Auflage leicht beseitigen lassen. Daß eine solche bald notwendig werden wird, erscheint in Anbetracht der im ganzen gut gelungenen Darstellung gewiß. *K. Ziegler.*

Nachtrag

zu einer Buchbesprechung in Band 184, Heft 1, dieser Zeitschrift.

A. Merz, Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten. (Technische Fortschrittsberichte Bd. 44). Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938. VIII, 49 S. 6 Abb. im Text und 1 farbige Tafel. Brosch. 5.— RM., geb. 6.— RM.

Neue Bücher.

van Arkel, A. E.: Reine Metalle. Herstellung. Eigenschaften. Verwendung. VII, 574 Seiten mit 67 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1939.) Geh. 48.— RM., geb. 49.80 RM.

Drossbach, Paul: Elektrochemie geschmolzener Salze. VI, 144 Seiten mit 36 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1938.) Geh. 12.— RM.

Eucken, A. u. Jakob, M.: Der Chemie-Ingenieur. Band III: Chemische Operationen. 4. Teil. Hochdruckoperationen. X, 267 Seiten mit 118 Figuren im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939. Geh. 26.— RM., geb. 28.— RM.

Evans, R. C.: An Introduction to Crystal Chemistry. XI, 388 Seiten. (Cambridge: University Press 1939.) 18 s. net.

Fortschritte des chemischen Apparatewesens. Herausgegeben von A. Bräuer und J. Reitstötter. Lieferung 5 (Schlußlieferung): Werkstoffe. XVI und S. 257 bis 496. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1939.) Geh. 28.— RM.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
System-Nr. 22: Kalium. Lief. 6. Schluß der Verbindungen. 1938. 29.— RM.
System-Nr. 22: Kalium. Lief. 7. Technische Darstellung der Kalisalze. 1938. 22.— RM.
System-Nr. 66: Osmium mit einem Anhang über Ekaosmium. 1939. 19.— RM.
System-Nr. 68: Platin. Teil A. Lief. 1. Geschichtliches. Vorkommen. 1938. 22.— RM.

Halla, F.: Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Eine Einführung für Ingenieure. XV, 308 Seiten mit 205 Abbildungen im Text. (Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1939.) Geh. 27.— RM., geb. 28.80 RM.

Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Herausgegeben vom Chemikerausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Band I: Die Untersuchung der nichtmetallischen Stoffe. XV, 340 Seiten mit 65 Abbildungen. (Düsseldorf: Verlag Stahleisen m. b. H. 1939.) Geb. 24.50 RM.

Hauser, E. A.: Colloidal Phenomena. An Introduction to the Science of Colloids. XX, 294 Seiten. (London: McGraw-Hill Publishing Comp. Ltd. 1939.) 18 s.

Herzberg, G.: Molekülspektren und Molekülstruktur. I. Zweiatomige Moleküle. (Wissenschaftl. Forschungsberichte, Naturwiss. Reihe. Herausgegeben von R. E. Liesegang.) XVI, 404 Seiten mit 169 Abbildungen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1939.) Geh. 28.— RM., geb. 30.— RM.

Jahrbuch der AEG-Forschung. Herausgegeben von W. Petersen und C. Ramsauer. Redaktion H. Backe. VI. Band, 1. Lieferung. Januar 1939. (Berlin: Julius Springer 1939.) Jährlich 15.— RM., 5.— RM. für das Einzelheft.

Jander, W.: Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum. (Mit Ausnahme der quantitativen Analyse.) XII, 415 Seiten mit 39 Abbildungen. (Leipzig: S. Hirzel 1939.) Geb. 8.— RM.

KAYSER, H. u. RITSCHL, R.: Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente, nach Wellenlängen geordnet. 2. Aufl. VIII, 269 Seiten. (Berlin: Julius Springer 1939.) Geb. 28.50 RM.

KUPRIANOFF, J.: Die feste Kohlensäure (Trockeneis). Herstellung und Verwendung. IV, 102 Seiten mit 20 Abbildungen und 19 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1939.) Geh. 8.— RM.

MAYNE, J. E. O.: Fibre cores for colliery winding ropes. Safety in Mines Research Board Paper No. 12. (London: His Majesty's Stationery Office 1938.) 1 s od. net.

NIEZOLDI, O.: Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie. 2. Aufl. VIII, 175 Seiten. (Berlin: Julius Springer 1939.) Kart. 6.90 RM.

PRODINGER, W.: Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. 2. Aufl. (Die chemische Analyse. Herausgegeben von W. BÖTTGER. XXXVII. Band.) XVI, 204 Seiten mit 4 Abbildungen und 5 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1939.) Geh. 17.— RM., geb. 18.80 RM.

RIESENFELD, E. H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2., neubearb. Aufl. XXVII, 706 Seiten mit 90 Abbildungen. (Wien: Franz Deuticke 1939.) Geh. 14.— RM., geb. 16.— RM.

STAUDINGER, H.: Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. 3., neubearb. Aufl. unter Mitarbeit von W. KERN. XVI, 157 Seiten. (Berlin: Julius Springer 1939.) Geh. 6.90 RM.

The National Physical Laboratory. Collected Researches. Vol. XXIV. Standards. 450 Seiten. (London: His Majesty's Stationery Office 1938.) 1 £. 2 s. 6 d. net.

Vorträge auf der Hauptversammlung 1938 der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde. 113 Seiten mit 317 Abbildungen. (Berlin: VDI-Verlag 1939.) Geh. 6.— RM.

WEIHRICH, R.: Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. (Die chemische Analyse. Herausgegeben von W. BÖTTGER. Band XXXI.) XV, 208 Seiten mit 23 Abbildungen und 3 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1939.) Geh. 18.— RM, geb. 19.60 RM.

ZEHNDER, L.: Die tiefsten Grundlagen der Physik und Chemie. Aus Universitätsvorlesungen in den Jahren 1935 bis 1938. 120 Seiten. (Zürich und Leipzig: Rascher Verlag.) Geh. 2.70 RM.

Zeiss-Nachrichten. 2. Folge, Heft 9. Januar 1939. S. 307 bis 354. (Jena: Kommissionsverlag Gustav Fischer.) Pro Heft 75 Pf.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 39. 1200.